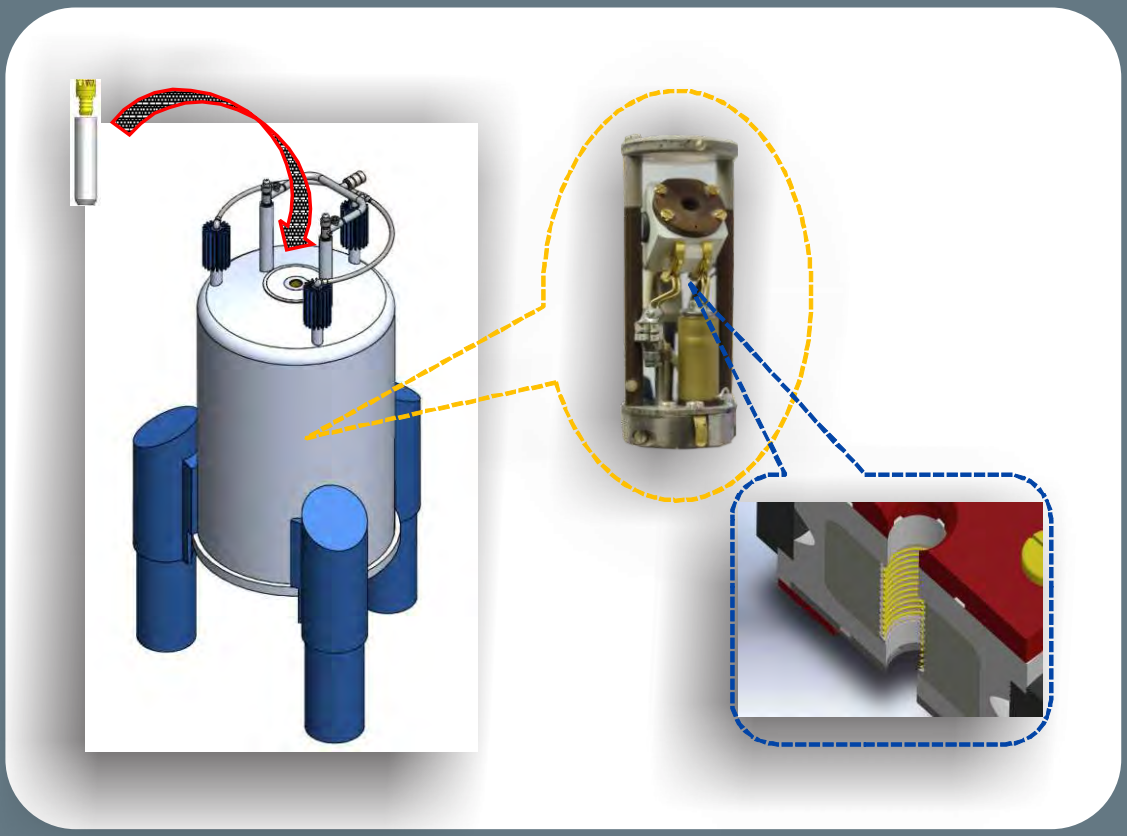
Flaviu Turcu

Experimente de bază în spectroscopia RMN a sistemelor solide

Vol. I



Presa Universitară Clujeană

FLAVIU TURCU

EXPERIMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA RMN A SISTEMELOR SOLIDE

VOLUMUL I

FLAVIU TURCU

EXPERIMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA RMN A SISTEMELOR SOLIDE

VOL. I

FLAVIU TURCU

EXPERIMENTE DE BAZĂ ÎN SPECTROSCOPIA RMN A SISTEMELOR SOLIDE

VOL. I

PRESA UNIVERSITARĂ CLUJEANĂ

2017

Referenţi ştiinţifici:

Prof. dr. Simion Simon

Conf. dr. ing. Vasile Miclăuș

ISBN: 978-606-37-0122-1

ISBN vol. I: 978-606-37-0123-8

© 2017 Autorul volumului. Toate drepturile rezervate. Reproducerea integrală sau parţială a textului, prin orice mijloace, fără acordul autorului, este interzisă şi se pedepseşte conform legii.

Tehnoredactare computerizată: Alexandru Cobzaș

Universitatea Babeş-Bolyai
Presa Universitară Clujeană
Director: Codruţa Săcelean
Str. Hasdeu nr. 51
400371 Cluj-Napoca, România
Tel./fax: (+40)-264-597.401
E-mail: editura@editura.ubbcluj.ro
http://www.editura.ubbcluj.ro

Cuprins

Introducere 5

Spectrometrul RMN 11

Experimente preparatorii.....23

Experimente RMN de calibrare a secvențelor de pulsuri.....47

Anexe.....61

Introducere

MOTTO:

"The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them."
Sir William Bragg (1862 – 1942)

Origini

Fenomenul de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) a fost descoperit şi comunicat, concomitent, de către Felix Bloch (Universitatea Stanford) şi Edward Millis Purcell (Universitatea Harvard), în anul 1945. Rezultatele au fost prezentate în anul 1946 [1, 2] iar, pentru munca lor de pionierat, cei doi au primit premiul Nobel pentru Fizică în anul 1952 [3].

Anterior acestor descoperiri, trebuie menţionat că au fost aduse contribuţii semnificative în domeniul RMN, contribuţii pentru care au primit Premiul Nobel pentru Fizică, de către Peter Zeeman (1902) [4] şi Isador Rabi (1944) [5]. Primul a o0062servat că liniile spectrale se despică în cazul prezenţei unui câmp magnetic aplicat (fenomen care îi poartă numele), iar Rabi a dezvoltat o metodă de rezonanţă pentru determinarea proprietăţilor magnetice ale nucleelor atomice.

Purcell şi Bloch au observat capacitatea nucleelor de a absorbi energia RF, în cazul plasării atomilor în câmp magnetic, atunci când undele radio sunt la o frecvenţă specifică fiecărui tip de nucleu. În mod independent, ambele experimente au dovedit faptul că câmpul magnetic la care nucleele rezonează depinde de fiecare nucleu investigat.

Încă de la momentul apariţiei şi dezvoltării acestei metode, atenţia a fost îndreptată asupra investigării prin spectroscopie RMN atât a compuşilor aflaţi în stare solidă cât şi a celor în stare lichidă. Dacă grupul condus de profesorul Purcell a comunicat (*PRL 69, pg. 37, 1946)* rezultatele obţinute pentru un compus solid, grupul condus de profesorul Bloch a comunicat (*PRL 69, 127, 1946)* rezultate obţinute pentru un compus lichid.

La scurt timp după descoperirea fenomenului, a început „întrecerea" pentru obţinerea celei mai exacte măsurători a frecvenţei de rezonanţă a izotopului ^{1}H (proton) al hidrogenului. Aproape concomitent, grupurile de cercetătorii şi-au îndreptat atenţia şi înspre investigarea altor atomi.

Deceniile cinci şi şase ale secolului trecut au fost cele mai efervescente în istoria relativ scurtă a fenomenului RMN, perioada în care au fost fundamentate aspectele teoretice şi practice.

Trebuie obligatoriu menţionate două momente foarte importante în dezvoltarea tehnologică, trecerea de la scanarea în undă continuă (*Continuous Wave – CW*) la scanarea cu pulsuri puternice de radio-frecvenţă (*Radio Frequency Pulses – RF puls*) [6] şi aplicarea Transformatei Fourier (*Fourier Transform – FT*) [7]. Tehnica de obţinere a spectrelor RMN

utilizând pulsurile RF a fost fundamentată teoretic şi propusă pentru prima dată de către fizicianul Erwin Hahn în anul 1950.

Weston Anderson şi Richard Ernst au propus utilizarea transformatei Fourier în spectroscopia RMN în anul 1965. La acel moment, cei doi făceau parte din Varian Associates, una dintre primele companii high-tech din Silicon Valley şi cel mai mare furnizor de echipamente RMN la nivel global. Poziţie care a fost deţinută de către această companie pentru mai mult de o jumătate de secol.

Un alt moment de salt tehnologic a fost apariţia spectroscopiei RMN bidimensionale. În anul 1971 profesorul Jean Jeener fundamentează teoretic iar Richard Ernst dezvoltă instrumentaţia necesară şi obţine primul spectru bidimensional, apoi, începând cu anul 1974, spectre tridimensionale [8]. Pentru contribuţiile sale la dezvoltarea domeniului, Richard Ernst primeşte premiul Nobel pentru Chimie în anul 1991 [9].

Aceste salturi tehnologice au permis dezvoltarea instrumentaţiei dedicate spectroscopiei RMN la nivelul atins astăzi, precum şi fundamentarea teoretică şi dezvoltarea instrumentaţiei tehnice care a condus la naşterea imagisticii prin rezonanţă magnetică nucleară (IRM).

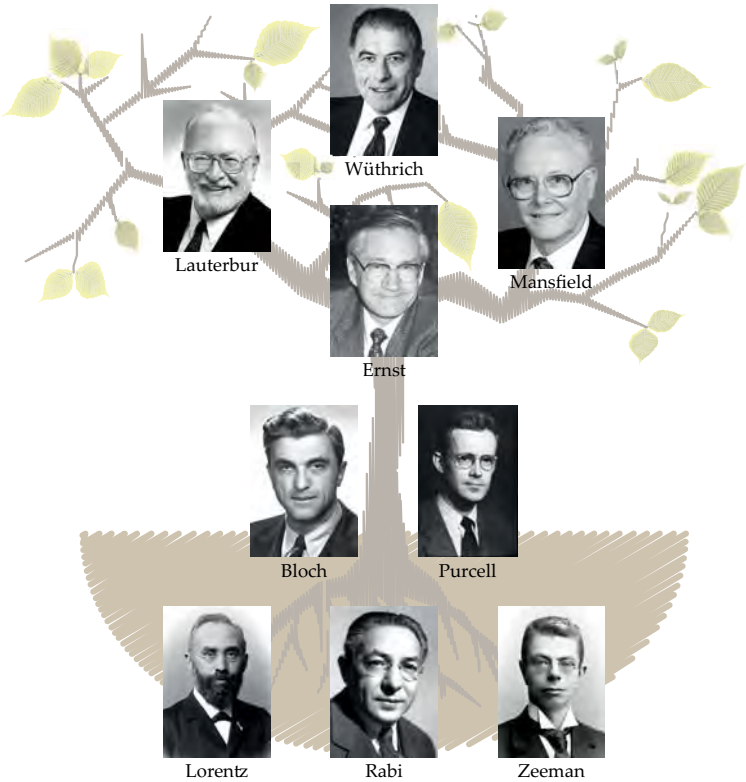


Figura 1. Laureaţii Nobel din domeniul Rezonanţei Magnetice.

Imagistica prin rezonanţă magnetică nucleară, cunoscută datorită aplicaţiei sale clinice şi sub denumirea simplificată de imagistică prin rezonanţă magnetică (IRM), prinde contur pentru prima dată în anul 1973, în luna Martie, când profesorul Paul C. Lauterbur

de la Universitatea SUNY Sonty Brook comunică rezultatele [10] inițiate în anul 1971 privind o imagine bidimensională. La sfârșitul anului 1973, în luna Noiembrie, Peter Mansfield împreună cu P.K. Grannell, descriu procesul prin care se pot obține imaginile RM [11]. De-a lungul anilor '70, profesorul Masfiled a dezvoltat tehnica IRM care permite scanarea în secunde (în loc de ore) și obținerea imaginilor de rezoluție ridicată, numite Echo Planar Imaging (EPI) [12]. Pentru contribuțiile lor la dezvoltarea tehnicii de scanare non-invazivă IRMN, Lauterbur și Mansfield vor împărți premiul Nobel în Fiziologie și Medicină în anul 2003 [13].

Astfel, contribuțiile în domeniul rezonanței magnetice nucleare au atras decernarea premiilor Nobel pentru trei domenii diferite: pentru Fizică, pentru Chimie și pentru Fiziologie și Medicină.

Activitatea de cercetare și dezvoltare tehnologică din domeniul rezonanței magnetice nucleare a dus la apariția unor noi organizații economice (Varian Associates [14], Bruker [15], Chemagnetics [16]) sau deschiderea unor noi direcții în cazul organizațiilor existente (General Electric [17], Simens [18], Philips [19], JEOL 20]). Aceste organizații comerciale, prin departamentele de cercetare și dezvoltare, au contribuit la extinderea capabilităților tehnicii și utilizarea acesteia la investigarea problemelor de natură biologică, chimică și fizică în diverse discipline științifice.

Mediul academic și de cercetare din România nu a rămas străin de acest domeniu fundamental al fizicii, primele investiții în infrastructura necesară spectroscopiei de Rezonanță Magnetică, la noi în țară, au avut loc la începutul anilor '60. Profesorul Ioan Ursu, reîntors dintr-un stagiu la Princeton University, pune bazele laboratoarelor de rezonanță magnetică la Facultatea de Fizică a Universității Babeș-Bolyai. În anul 1962 este instalat primul spectrometru de rezonanță paramagnetică nucleară (RPE) marca JEOL, iar în anul 1964 a fost instalat spectrometrul de rezonanță magnetică nucleară (RMN). Pornind de la dobândirea acestor echipamente și formarea unui grup de tineri entuziaști din jurul profesorului Ioan Ursu, interesul cercetătorilor față de spectroscopia RMN s-a răspândit și în alte zone ale țării.

Urmare a acestei perioade de pionierat, la Cluj, investițiile în infrastructura de cercetare necesară acestui domeniu s-au lăsat așteptate pentru aproape patru decenii, chiar dacă dezvoltările tehnologice în acest interval de timp au fost semnificative. S-a trecut de la tehnologia în undă continuă la aceea în impulsuri cu transformată Fourier și s-a renunțat la folosirea electro-magneților, fiind utilizați exclusiv magneții supraconductori.

În anul 2002, în cadrul Institutului de Fizică[1] aparținând Facultății de Fizică a Universității Babeș-Bolyai, este creat, de către profesorul Simion Simon, Centrul Național de Rezonanță Magnetică (CNRM). Conform proiectului inițial, finanțat de Guvernul României în cadrul unui proiect susținut de Banca Mondială, centrul a fost conceput ca o „Bază de Cercetare cu Utilizatori Multipli" (BCUM). În același an, spectrometrului RPE Adani în bandă X i se alătură și primul spectrometru RMN[2] dedicat investigării compușilor în

[1] Începând cu anul 2007, Institutul de Fizică poartă numele întemeietorului său, profesorul Ioan Ursu.

[2] Din România.

stare solidă. Spectrometrul RMN produs de către compania Bruker este dotat cu un magnet supraconductor de 9,4 Tesla, şi deţinea, la acel moment, recordul de a fi sursa celui mai intens câmp magnetic folosit în activităţile de cercetare din România.

La începutul anului 2009 este instalat al doilea spectrometru RMN dedicat investigării sistemelor solide, Bruker Avance III, dotat cu un magnet supraconductor de 14,1 Tesla. Nivel care, după cunoştinţele autorului, este şi astăzi considerat ca având valoarea cea mai ridicată în ceea ce priveşte câmpul magnetic permanent generat de un sistem supraconductor RMN în România.

Investiţiile în infrastructura CNRM au continuat, în anul 2012 a fost completată baza de echipamente necesare studiilor de rezonanţă magnetică prin achiziţia şi instalarea primului scaner de Imagistică prin Rezonanţă Magnetică (IRM) dedicat investigaţiilor preclinice, primul de acest fel din România. Sistemul Bruker Biospec se bazează pe un magnet supraconductor orizontal care generează un câmp magnetic de 7,04 Tesla, are un gradient de 0,96T/m şi un diametru activ de 160 mm.

Continuând tradiţia studiilor doctorale care s-au folosit de infrastructura RPE şi RMN existentă în cadrul Institutului de Fizică, autorul şi-a început periplul în studiul rezonanţei magnetice în anul 2002, începutul stagiului doctoral suprapunându-se peste momentul instalării spectrometrului RMN Bruker de 9,4 Tesla.

În cei 14 ani care s-au scurs de la acest moment am avut şansa şi privilegiul să îmi îmbogăţesc cunoştinţele în complexul domeniu al rezonanţei magnetice alăturându-mă unor grupuri de cercetare de prestigiu. Tradiţia acestor centre, nu doar în domeniul spectroscopiei RMN ci şi în dezvoltare tehnologică asociată echipamentelor de investigaţie, m-a ajutat să aprofundez cunoştinţele în acest domeniu. Pentru ajutorul şi efortul lor, în timpul stagiilor de scurtă sau mai lungă durată (în total aproape 5 ani), le sunt recunoscător.

Pentru că mă simt obligat, fără a avea pretenţia unei prezentări exhaustive, încerc să-i enumăr pe cei care şi-au pus amprenta asupra formării mele ca cercetător şi RMN-ist: profesorul Arno Kentgens, inginerii Gerrit Jenssen şi Jan van Os (Radboud University, Nijmegen, Olanda), Dr. Dominique Massiot (CNRS, Orleans, Franta), Dr. Jian Zhi Hu, Dr. David Hoyt şi Jesse Sears (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Statele Unite ale Americii). De asemenea, o prietenie specială m-a legat de Dr. Dinu Iuga şi Dr. Ago Samoson, pe cei doi i-am întâlnit mai des, cu prilejul diverselor activităţi ştiinţifice sau de cercetare .

Nu în ultimul rând, doresc să-mi exprim recunoştinţa și să-i mulţumesc d-lui profesor Simion Simon care mi-a dat şansa să activez într-un domeniu incitant şi dinamic, mi-a fost mentor, m-a susţinut şi m-a motivat în permanenţă pentru a pătrunde tainele unor domenii de cercetare, în mod special utilizând capabilităţile Rezonanţei Magnetice.

Conştient fiind de lipsa unui astfel de material didactic în România, care să prezinte instrumentaţia specifică spectroscopiei RMN şi modul de operare al unui astfel de instrument complex în vederea investigaţiilor de înaltă rezoluţie, neajuns probabil determinat şi de evoluţia tehnologică permanentă atât a părţii hardware cât şi a software-ului aferent, am considerat necesară redactarea lui în vederea extinderii bazei de utilizatori ai infrastructurii CNRM.

Prezenta lucrare se adresează celor care doresc să utilizeze spectroscopia RMN pentru investigaţii structurale şi de dinamică la nivel molecular, pentru compuşi în stare solidă. În încercarea de a facilita utilizarea acestei tehnici de către studenţii şi cercetătorii de la noi din ţară, prezentul material va parcurge etapele iniţiale, absolut necesare pentru configurarea şi calibrarea spectrometrului, dar şi experimente complexe, necesare în vederea obţinerii spectrelor RMN de înaltă rezoluţie.

Flaviu Turcu,
Cluj-Napoca 2016

Bibliografie:

1. F. Bloch, W.W. Hansen, and M. Packard, Phys. Rev., 69, (1946), 127.
2. E.M. Purcell, H.C. Torrey, and R.V. Pound, Phys. Rev. 69, (1946), 37.
3. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/
4. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1902/
5. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1944/
6. E.L. Hahn, Phys. Rev., 80, (1950), 580 – 594.
7. R.R. Ernst, W.A. Anderson, Rev. Sci. Instr., 37 (1), (1966), 93 – 102.
8. Aue, W. P., Bartholdi, E., and Ernst, R. R. (1976) "Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance," Journal of Chemical Physics, 64: 2229 – 46.
9. https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1991/
10. P. Lauterbur, Nature 242, 1973), 190 – 191
11. Mansfield, P. & Grannell, P. K. NMR 'diffraction' in solids? J. Phys. C 6, L422–L426 (1973)
12. Mansfield P. Multi-planar image formation using NMR spin echoes. J Phys C: Solid State Phys 10, (1977) 55 – 58
13. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2003/
14. http://www.varianinc.com
15. https://www.bruker.com
16. https://www.agilent.com
17. http://www3.gehealthcare.com/en/Products/Categories/Magnetic_Resonance_Imaging
18. https://usa.healthcare.siemens.com/magnetic-resonance-imaging
19. http://www.usa.philips.com/healthcare
20. http://www.jeol.co.jp/en/

Spectrometrul RMN

NAŞTERE, DEZVOLTARE ŞI MATURIZARE. Primul echipament de măsură comercial care folosea principiul rezonanţei magnetice nucleare se numea Fluxometru Varian F6 şi îşi făcea apariţia pe piaţă în anul 1952. În peste şase decenii de dezvoltare teoretică şi tehnologică, fiind folosit în multiple domenii, spectrometrul RMN a ajuns un echipament de o complexitate extremă. Astăzi spectrometrele comerciale disponibile beneficiază de câmpuri magnetice cu valori mai mari de 23,5 Tesla, au frecvenţe de rotaţie a containerelor port-probă de peste 100 MHz şi capabilităţi de investigare la temperatură şi presiune variabile, dacă ar fi să enumerăm doar câteva din caracteristicile relevante în ceea ce priveşte performanţele.

Părţile componente, de bază, ale unui spectrometru RMN sunt magnetul, consola electronică responsabilă pentru generarea şi achiziţionarea semnalelor RF, sondele de analiză şi staţia de control şi achiziţie (figura 2.1.).

Pe lângă acestea, în funcţie de particularităţile experimentale dorite, sunt necesare echipamente suplimentare, echipamente care vin să întregească performanţele de exploatare ale unui spectrometru RMN, iar în acest sens este util să amintim de unitatea de levitare şi control pneumatic a rotaţiei containerelor port probă (rotor) din sondele de analiză, precum şi de sistemul de control al temperaturii. În acest capitol vor fi descrise aceste componente constructive şi modul de funcţionare integrat a ceea ce numim spectrometrul RMN.

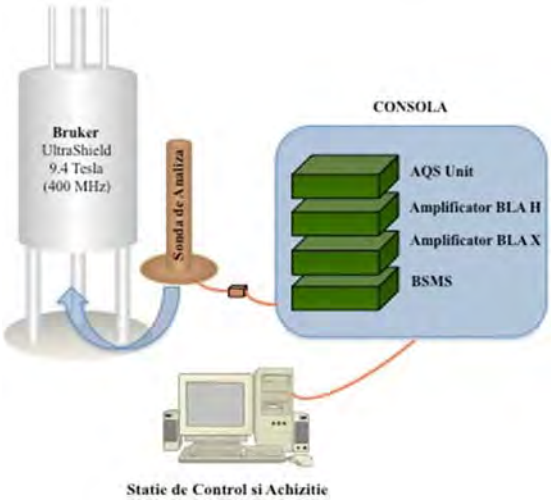


Figura 2.1. Prezentare schematică a unui spectrometru RMN. Cele patru componente de bază ale unui astfel de echipament sunt: magnetul (a), consola RF (b), sonda de analiză (c) și stația de control (d).

Magnetul

Compușii analizați prin RMN prezintă, în general, caracter diamagnetic. În vederea generării, la nivelul acestor compuși, a unei magnetizări nete diferită de zero probele sunt plasate în câmp magnetic (figura 2.2.)

În acest fel se poate, pe mai departe, manipula din exterior această magnetizare în vederea obținerii relațiilor structurale și dinamice prezentate sub forma informațiilor spectroscopice sau imagistice.

Magnetul reprezintă un element esențial pentru spectroscopia RMN, de intensitatea și omogenitatea câmpului magnetic aplicat depinzând rezoluția și calitatea informațiilor obținute.

Dacă la începuturi spectrometrele RMN se bazau pe electromagneți (figura 2.3.) construiți pentru o utilizare generală, de la începutul deceniului șase al secolului trecut s-au construit magneți dedicați acestui tip de aparatură de investigație. Astfel, au fost adăugate sisteme de omogenizare a câmpului magnetic generat în jurul compușilor analizați, în scopul atingerii unei rezoluții cât mai ridicate.

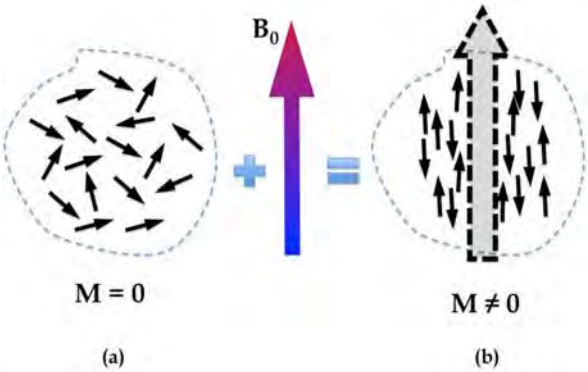


Figura 2.2. Spinii nucleari dintr-un volum dat al unui material diamagnetic în câmp magnetic terestru (a) și respectiv în câmp magnetic aplicat (b).

Figura 2.3. Electromagnet cu poli cilindrici dispuși orizontal pentru spectrometru RMN.

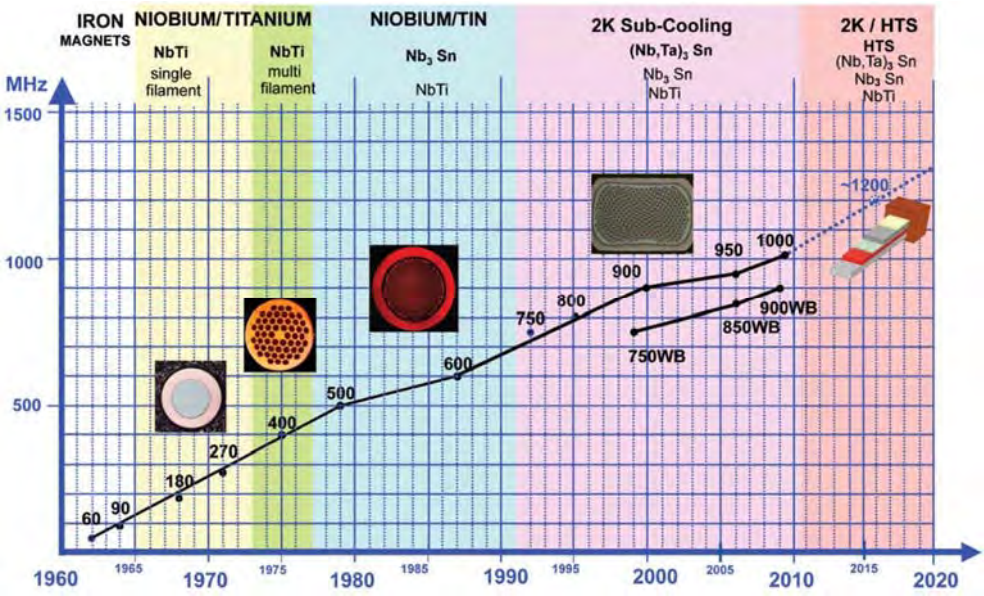


Figura 2.4. Evoluția în timp a magneților dedicați spectrometrelor RMN [1]. Sunt prezentate valorile frecvenței de rezonanță ale izotopului ^{1}H (frecvența de rezonanță ^{1}H în câmp magnetic de 1 Tesla este de 42,5 MHz) pentru un magnet standard (diametru activ $\Phi = 54$ mm) și pentru unul larg (diametru activ $\Phi = 89$ mm). Imagine furnizată de Dr. Răzvan Teodorescu, Bruker Coroporation, Billerica, SUA.

Odată cu introducerea magneților supraconductori, la începutul anilor '80, spectrometrelor RMN le-au fost adăugate și sisteme de stabilitate a driftului câmpului magnetic static. În figura 2.4. este prezentată evoluția în timp a caracteristicilor magneților supraconductori dedicați spectrometrelor RMN.

Magneții supraconductori dedicați rezonanței magnetice variază din punct de vedere constructiv. Ei pot fi clasificați în funcție de mai multe criterii, dintre cele mai importante enumerăm următoarele[3]:

- Diametrul activ[4] (fără sistemul de omogenizare magnetică):
  - 54 mm
  - 63 mm
  - 89 mm
  - 105 mm
- Temperatura la care operează bobina electromagnetică:

[3] Sisteme comerciale disponibile.

[4] In funcție de acest parametru, magneții se împart în patru clase de diametru: (a) standard, (b) intermediar, (c) larg, (d) extra larg.

  - 4,2 Kelvin
  - 2,2 Kelvin și mai jos
- Modul de construcție criogenică:
  - Dublu dewar (cu azot și respectiv heliu lichid)
  - Mono dewar (cu heliu lichid)

În figura 2.5 este prezentat în secțiune un magnet supraconductor vertical cu dublu dewar, fără sistem de refrigerare. Pentru ecranare termică, implicit pentru reducerea evaporării lichidelor criogenice, în interiorul carcasei magnetului și între vasele dewar sunt spații/camere vidate ($1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-7}$ Pa).

Pentru omogenizarea câmpului magnetic generat de bobina electromagnetică principală (BEMP) există două sisteme de omogenizare magnetică. Primul sistem este compus din bobine supraconductoare plasate în jurul BEMP, în interiorul vasului dewar cu heliu, în timp ce al doilea sistem este format din bobine electromagnetice (rezistive). Acestea din urmă constituie sistemul de omogenizare la temperatura camerei și este plasat în interiorul părții active a magnetului. Astfel, diametrul disponibil pentru sondele de analiză este mai mic decât cel prezentat anterior. Ca exemplu, pentru cazul unui magnet cu diametru activ standard (54 mm), diametrul disponibil pentru sonda de analiză este de 42 – 45 mm.

Pentru menținerea acestor magneți energizați (alimentarea inițială cu energie electrică) este obligatoriu ca bobina supraconductoare să fie menținută tot timpul la o temperatură mai scăzută sau egala cu valoarea de 4,2 Kelvin (în funcție de modul constructiv al magnetului). În acest sens, periodic[5], vasele dewar cu lichide criogenice sunt alimentate din exterior pentru a menține nivelul minim indicat de către producător.

Cu excepția realimentării cu lichide criogenice, magnetul supraconductor aparținând spectrometrului RMN nu necesită alte intervenții în ceea ce privește mentenanța sa[6].

Din punctul de vedere al câmpului magnetic pe care-l generează, magneții supraconductori dedicați spectroscopiei RMN, se împart în două clase: cu câmp magnetic scăzut (a) și cu câmp magnetic ridicat (b). Extremitatea superioară a celei din urmă fiind numită și clasa magneților cu câmp magnetic ultra ridicat (tabelul 1). Limita dintre cele două clase mari nu a fost tot timpul aceeași. Ea se modifică odată cu introducerea pe piață a unor magneți care generează câmpuri magnetice mai ridicate decât limita superioară existentă în acel moment.

---

[5] Atât pentru azot cât și pentru heliu lichid, condițiile de realimentare pot fi diferite de la un magnet la altul. Orientativ sunt prezentate următoarele intervale de timp specifice realimentării cu (a) azotul lichid 7 – 14 zile și (b) heliu lichid 60 – 120 zile.

[6] În cazul magneților dotați cu sistem de refrigerare, aceștia necesită mentenanță odată pe an sau la doi ani, în funcție de model/producător.

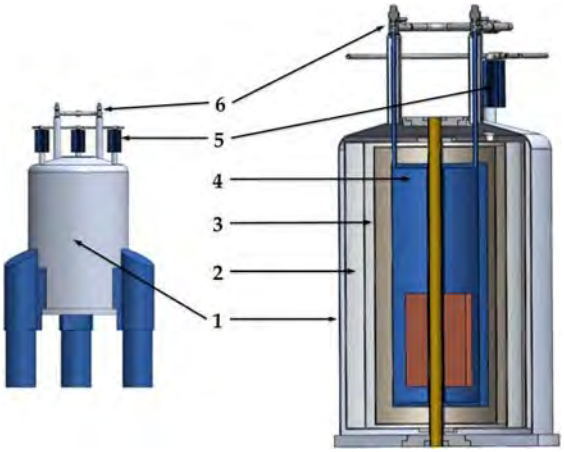


Figura 2.5. Magnet supraconductor dedicat spectroscopiei RMN. Constructiv, acest magnet se bazează pe două vase dewar (N_2-lichid și He-lichid) [2] și dispune de: carcasă exterioară (1), spațiu vidat (2), dewar N_2 (3), dewar He (4). Porturile pentru realimentarea cu N_2 (5) și He (6) sunt dispuse în partea superioară.

Din anul 2010, de când la Lyon [3] a fost disponibil primul spectrometru dotat cu un magnet care generează 23,5 Tesla, limita între cele două clase este situată între 11,7 – 14,0 Tesla. Cu alte cuvinte, limita superioară a clasei de spectrometre RMN cu câmp magnetic scăzut este considerată a avea valoarea 11,7 Tesla, în timp ce limita inferioară a clasei de spectrometre cu câmp magnetic ridicat se consideră a fi la valoarea 14,0 Tesla

Tabel 1. Cele două clase mari de magneți dedicați spectroscopiei RMN. Sunt prezentați doar magneții care sunt comercial disponibili.

Configurații	Câmp Magnetic Generat [Tesla]	Diametru Activ [mm]	Frecvența de rezonanță – ^{1}H [MHz]	Refrigerare – He-lichid [■ – opțional; ★ – standard]
1	7,04	54	300	■
2	7,04	89	300	■
3	9,4	54	400	■
4	9,4	89	400	■
5	11,7	54	500	■
6	11,7	89	500	■
7	14,0	54	600	■
8	14,0	89	600	■
9	16,8	54	700	■
10	16,8	89	700	■
11	17,6	54	750	■
12	17,6	89	750	■
13	18.8	54	800	★

Configurații	Câmp Magnetic Generat [Tesla]	Diametru Activ [mm]	Frecvența de rezonanță – ^{1}H [MHz]	Refrigerare – He-lichid [■ – opțional; ★ – standard]
14	18,8	89	800	★
15	20	54	850	★
16	20	89	850	★
17	21,1	54	900	★
18	21,1	89	900	★
19	21,1	105	900	★
20	22,3	54	950	★
21	23,5	54	1000	★

Consola

Consola este denumirea generică a ansamblului de componente/module electronice responsabile cu generarea semnalelor de radiofrecvență (RF), cu transmiterea acestora la nivelul probelor investigate, respectiv cu achiziționarea semnalelor recepționate de la probele investigate.

Din punct de vedere constructiv, consola spectrometrului RMN conține următoarele componente:

- Sintetizator de frecvență (unde radio – MHz)
- Amplificator RF
- Preamplificator[7]
- Receptor RF.

Aceste categorii de echipamente pot fi compuse din unul sau mai multe componente fizice care, în funcție de producător, independent sau mai multe împreună, pot purta diferite nume de mărci[8] (înregistrate – ® sau nu). Pe lângă aceste componente, din circuitul de iradiere și detecție a semnalului probelor de analizat, consola mai poate conține și alte componente de control și monitorizare a magnetului precum: unitatea de omogenizare magnetică la temperatura camerei, unitatea de comandă și control a rotirii containerelor prot-probă, etc. În anexa A.2.1. este prezentată consola unui spectrometru configurat cu doua canale de iradiere/detecție RF.

Componentele de bază enumerate anterior sunt necesare fiecărui canal/cale de semnal de radiofrecvență (RF). Astfel, în cazul unei configurări cu trei canale este nevoie de

[7] Pentru semnalul detectat în proba de analizat și care trebuie amplificat pentru recepție și procesare.

[8] Un astfel de exemplu este sintetizatorul RF de la producătorul Bruker Biospin [4] denumit Intelligent Pulse Sequence Organizer (IPSO).

existența fizică a 3 module de sintetizare, 3 amplificatoare, 3 preamplificatoare, etc. Sistemele disponibile comercial în configurația de bază dispun de două canale la care se adaugă și un canal de referință[9]. Sistemele pot fi configurate astfel încât ajung să conțină până la șase canale RF [5], patru canale active (cu posibilitate de achiziție) și două canale de referință.

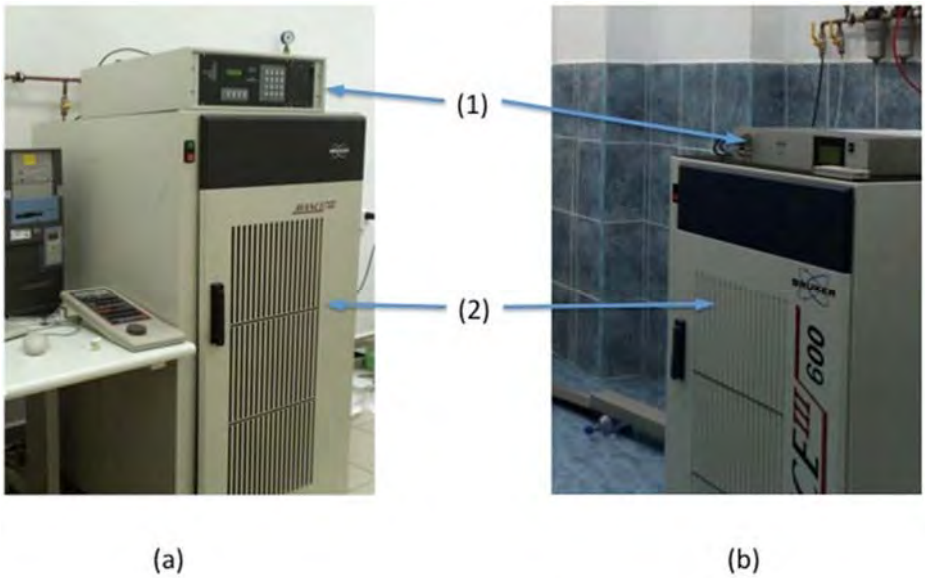


Figura 2.6. Console ale unor spectrometre RMN: Generația Avance (a) și Avance III (b). Ambele sunt configurate standard cu două canale RF (pentru achiziție) și un canal RF de referință (2). Consolele sunt dedicate spectroscopiei RMN a probelor solide fiind dotate cu unități pneumatice de levitare și rotire (1) a containerelor port-probă generația 1 (a) și generația 2 (b) [6].

Consola unui spectrometru RMN necesită mentenanță periodică din partea personalului de specialitate atât la nivel de elemente filtrante cât și la nivel de componente electronice și elemente de comunicare.

Din perspectiva de simplu utilizator al spectrometrului RMN (end-user), consola și magnetul supraconductor sunt elemente „fixe”, elemente care nu necesită intervenție.

Sonda de analiză

În continuare vor fi prezentate sondele de analiză pentru probe aflate în stare solidă, în mod particular vor fi detaliate componentele sondelor pentru analiza cu rotație a containerelor port-probă.

[9] Acesta nu dispune de receptor RF și este folosit doar pentru etalonarea fervenței de rezonanță care trebuie să rămână stabilă chiar și în cazul driftului câmpului magnetic.

Dintre numeroasele metode RMN de investigare dezvoltate în ultimele șase decenii pentru probe în stare solidă, pentru rezolvarea problemelor de natură biologică, chimică și/sau fizică din diverse domenii științifice, Rotirea la Unghiul Magic[10] (RUM) [7, 8] este cea mai utilizată. Tehnica RUM RMN este singura care poate oferi spectre de înaltă rezoluție în cazul sistemelor aflate în stare solidă, semi-solidă sau amestec heterogen (solid, semi-solid, lichid, gaz) [9].

În general, sondele de analiză RMN, în mod special cele pentru RUM, sunt sisteme complexe, sisteme proiectate și construite pentru:

- levitarea pneumatică a containerelor port-probă,
- rotirea containerelor port-probă,
- iradierea probelor cu un câmp de radiofrecvență,
- înregistrarea semnalului provenit de la probe.

Figura 2.7. Sonde de analiză RUM RMN din linia TriGamma [13] a producătorului Bruker Corporation (stânga). În partea din dreapta este prezentată partea superioară a unei sonde de analiză RUMN RMN cu statorul pentru un container port-probă cu diametrul exterior de 4,0 mm.

În figura anterioară este prezentată o sondă de analiză RUM (partea superioară – statorul) dedicată unui spectrometru cu diametru activ standard și câmp magnetic generat de la 7,04 la 23,5 Tesla. Sondele de analiză RUM, în configurație standard, dispun de două canale RF. Unul dintre canale este cu frecvență fixă, dedicat analizei izotopului ^{1}H al hidrogenului, în timp ce al doilea canal este conceput cu frecvența variabilă (figura 2.8). Aceasta poate fi ajustată pentru a putea investiga specii nucleare cu frecvență mai

[10] Valoarea Unghiului Magic este de 54,74°. Detalii despre acest parametru se găsesc în Anexa I.

joasa[11], la aceeaşi valoare dată a câmpului magnetic aplicat. Acest canal poate fi utilizat pentru analiza speciilor nucleare cu frecvenţa de rezonanţă începând de la aceea a izotopului ^{31}P în jos [10 – 12].

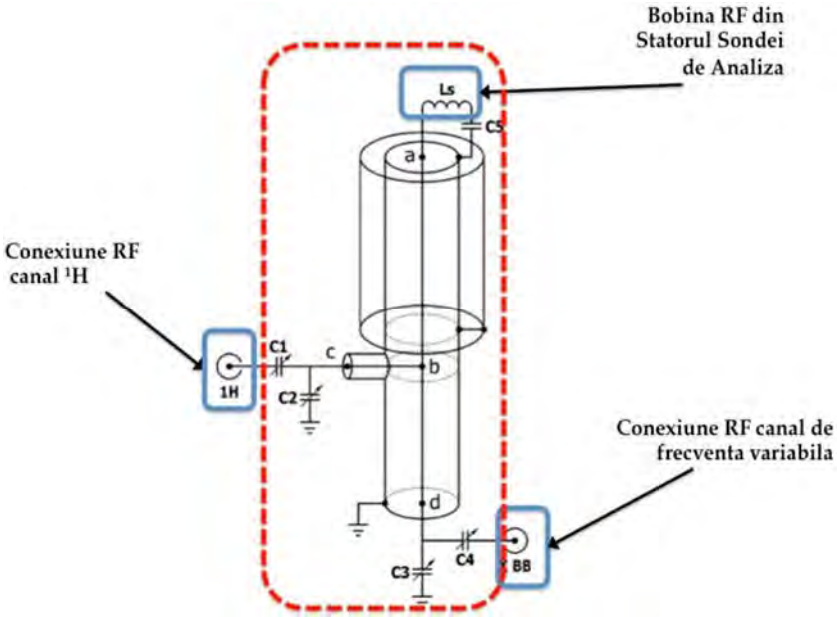


Figura 2.8. Schema circuitului RF al unei sonde de analiză RUM RMN cu două canale. Pe lângă canalul de frecvenţă fixă (^{1}H) sonda dispune şi de un canal de frecvenţă variabilă, notat în general canal X sau BB (Broad Band)

Sondele de analiză RUM RMN pot dispune de mai mult de două canale RF. Astfel există sonde de analiză cu trei sau patru canale din care două canale pot fi fixe (ex. ^{1}H, ^{19}F) şi două variabile. Există şi configuraţii ale sondelor de analiză RUM RMN astfel încât au toate canalele setate pe anumite frecvenţe RF fixe. Acest gen de sonde de analiză se întâlnesc, în mod deosebit, în cazul celor dedicate investigării compuşilor biologici. Astfel de produse sunt cele din linia de produse Bruker Efree [14].

Sondele de analiză cu două sau mai multe canale/căi de semnal de RF variabile trebuie să respecte o regulă privind frecvenţa maximă/minimă care poate fi atinsă de fiecare canal. Astfel, canalul de frecvenţă ridicată (High) şi cel de frecvenţă joasă (Low) trebuie să fie despărţite din punct de vedere a limitei inferioare şi respectiv superioare cu minim 25% din valoarea maximă atinsă de canalul de joasă frecvenţă.

O altă particularitate în cazul sondelor de analiză RUM RMN o reprezintă canalul de investigare a izotopului ^{19}F al fluorului. Acesta prezintă o frecvenţă de rezonanţă de 94,094 MHz[12], comparativ cu izotopul ^{1}H al hidrogenului, valoare care impune configurări aparte al canalului RF (^{1}H sau X) şi amplificatorului utilizat (se foloseşte, în general,

[11] În raport cu frecvenţa izotopului ^{1}H care este considerată referinţa superioară.

[12] Relativ la frecvenţa de 100 MHz a protonului în cazul expunerii la un câmp magnetic de 2,35 Tesla.

cel de la canalul de frecvență variabilă). În ultima perioadă, din cauza creșterii interesului pentru izotopul ^{19}F și al necesității investigațiilor de tip dublu-rezonant $^{1}H - ^{19}F$, multe configurații ale spectrometrelor sunt prevăzute cu canal dedicat acestuia.

Sondele de analiză RUM RMN sunt, spre deosebire de cele dedicate investigării probelor în condiții statice, un produs ingineresc mecanico-electronic. În sondele RUM containerele prot-probă (denumite și rotoare) sunt levitate pneumatic și rotite. Aceste procese au loc în componenta numită stator, care integrează bobina RF și sistemul de levitare și rotație.

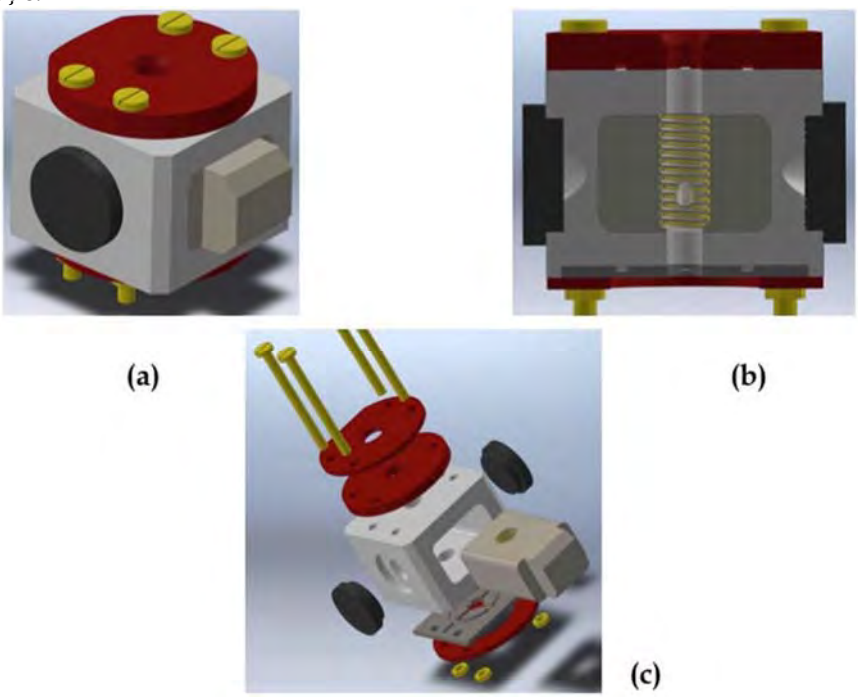


Figura 2.9. Rotorul unei sonde de analiză RUM RMN de tip H-X. Este prezentat în viziune izometrică (a), în secțiune (b) și desfășurat (c). În vederea desfășurată se observă complexitatea ansamblului stator unde containerul port-probă este levitat și rotit pneumatic

La levitarea și rotirea containerele port-probă este folosit gaz sub presiune. În multe situații este folosit azotul (minim categoria de puritate 4.6) sau aer comprimat. În cazul celui din urmă, acesta trebuie să fie uscat și purificat înainte de a atinge zona unității de control pneumatic a containerelor port-probă.

În funcție de specificul fiecărei sonde de analiză (lungime traseu, dimensiune rotor, frecvența maximă de rotație, etc.) necesarul de gaz (presiune minimă/maximă și debit minim) poate varia de la 4 la 12 bari și poate ajunge la un debit de câteva sute de litri pe minut.

Din punctul de vedere al frecvenței maxime de rotație, sondele de analiză RUM se împart în mai multe categorii. În tabelul următor sunt prezentate câteva caracteristici ale containerelor port-probă RUM.

Tabel 2. Caracteristicile[13] containerelor port-probă (rotoare) utilizate în spectroscopia RMN cu Rotație la Unghi Magic (RUM).

Nr. Crt.	Diamteru exterior [mm]	Diametru interior [mm]	Volum activ [microL]	Frecventa maxima de rotatie [MHz]	Categoria [14]
1	7,0	6,0	240	6,0	J
2	4,0	3,0	80	15	J
3	4,0	2.5	50	18	J
4	3,2	2,2	30	24	M
5	3,2	2,6	42	24	M
6	2,5	1,5	12	35	M
7	2,5	1,5	15	35	M
8	1,9	1,5	10	42	R
9	1,3	0,7	2,5	67	R
10	0,7	0,3	0,35	111	R

Rotirea cu o frecvenţă cât mai ridicată aduce beneficii în ceea ce priveşte:

- eliminarea anizotropiei ecranării chimice,
- asistă la eliminarea efectelor de cuplare dipolară heteronucleară,
- îngustarea liniilor spectrale ale nucleelor cuadrupolare,
- eliminarea tranziţiilor satelite ale nucleelor cuadrupolare,
- asistă la eliminarea cuplajelor dipolare homonucleare[15].

Ca şi orice produs rezultat din intersecţia mai multor cerinţe constructive (constrângeri aplicate în etapa de dezvoltare a produsului) şi rotorul RMN prezintă dezavantaj odată cu avantajul unei frecvenţe de rotaţie cât mai ridicată şi anume diminuare volumului activ. Acest factor poate constitui un real impediment în special în cazul investigării unor specii nucleare cu o abundenţă naturală şi o sensibilitate scăzută.

O altă caracteristică care diferenţiază sondele de analiză RUM este temperatura la care se află probele investigate. În peste o jumătate de secol au fost proiectate şi construite sonde de analiză RUM care permit investigarea la temperaturi extreme. Preocupările au fost atât în a dezvoltata capabilităţile la temperaturi joase de până la 20 K [15] cât şi la temperaturi ridicate de până la 1200 K [16]. În cazul temperaturilor ridicate, valorile maxime se ating în interiorul containerului port-probă prin iradiere laser. Această tehnică prezintă neajunsuri în ceea ce priveşte existenţa unui gradient de temperatură ridicat în volumul probei. Pentru a compensa acest neajuns au fost dezvoltate sonde de analiză

[13] Caracteristicele sunt valabile pentru produsele companiei Bruker Corporation. Pe lângă acest producător mai există și alții: JEOL, Revolution NMR LLC, etc.

[14] Rotaţie de frecvenţă Joasă (J), Medie (M) și Ridicată (R)

[15] Necesită frecvenţe de rotaţie foarte ridicate pentru eliminarea totală.

care permit încălzirea întregului stator RUM RMN și astfel al întregului volum al probei [17]. În acest caz temperatură maximă atinsă este de peste 500 K.

Bibliografie:

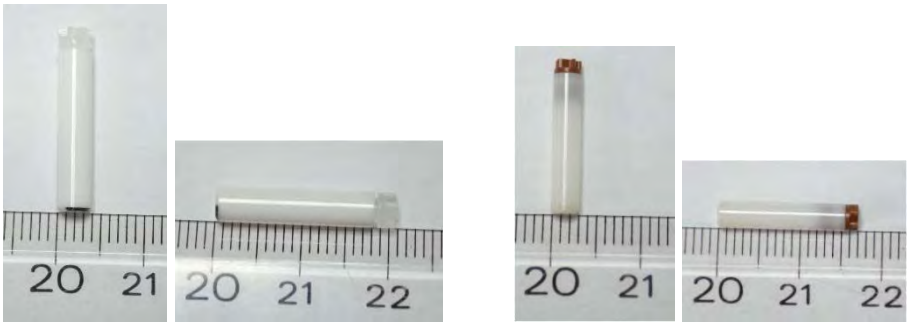
1. Dr. Razvan Teodorescu, Bruker Corporation, Billerica, MA, USA.
2. R.V.F. Turcu, at all under publication
3. CNRS – ENS de Lyon – `http://www.ens-lyon.fr/crmn/crmn/index.html`
4. Bruker Biospin – `https://www.bruker.com/about-us/offices/offices/bruker-biospin.html`
5. Bruker Biospin – `https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/MagneticResonance/NMR/brochures/AViiihd_400-600_specs.pdf`
6. CNRM – UBB Cluj – `http://phys.ubbcluj.ro/laboratoare/cnrm/NMR.html`
7. E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, Nature 182 (1959) 1659.
8. I.J. Lowe, Free induction decays of rotating solids, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 285.
9. D.W. Hoyt, R.V.F. Turcu, J.A. Sears, K.M. Rosso, S.D. Burton, A.R. Felmy, J.Z. Hu, High-pressure magic angle spinning nuclear magnetic resonance; J. Magn. Reson. 212, (2011), 378 – 385.
10. Bruker Corporation; BioSpin Division `https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/hx-cp-mas/overview.html`
11. Doty Scientific LLC; `http://dotynmr.com/products/solids-nmr-probes/`
12. Revolution NMR LLC, `https://www.revolutionnmr.com/products.shtml`
13. Bruker Corporation; Bruker BioSpin Division `https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/trigamma/overview.html`
14. Bruker Coroporation; Bruker BioSpin Division; `https://www.bruker.com/products/mr/nmr/probes/probes/solids/efree/overview.html`
15. K.R. Thurber, A. Potapov, W.M. Yau, R. Tycko; Solid state nuclear magnetic resonance with magic-angle spinning and dynamic nuclear polarization below 25 K; (2013) J. Magn. Reson 226, 100 – 1006
16. L. van Wullen, G. Schwering, E. Naumann, M. Jansen; MAS-NMR at very high temperature; (2004) Solid State Nucl. Magn. Reson. 26 (2), 84 – 86.
17. Doty Scientific LLC. `http://dotynmr.com/products/solids-nmr-probes/ht-mas/`

Experimente preparatorii

CORECTITUDINE, EXACTITATE, ACURATEȚE: Pentru a putea beneficia la maxim de capabilitățile spectroscopiei RMN, și anume posibilitatea de analiză dinamică și structurală la nivel de rezoluție atomică, este absolut necesar ca spectrometrul să fie calibrat și ajustat corespunzător. În condiții de stabilitate a câmpului magnetic aplicat[16] și a condițiilor termice și de presiune din încăperea spectrometrului[17], pentru acuratețea maximă a analizelor sunt necesare verificări și/sau ajustări în ceea ce privește: calibrarea circuitului RF al sondei analiză (i), omogenitatea câmpului magnetic în jurul probei (ii), precum și verificarea unghiului la care se află statorul (iii).

1. Pregătirea probelor.

Pentru a fi investigate structural și dinamic cu ajutorul spectrometrului RMN, probele solide trebuie încărcate în containerele port-probă (CPP), numite și rotoare RUM RMN (detalii tehnice - cap. 2, Tabel 2). În figura 3.1 este prezentat un rotor cu diametrul exterior de 3,2 mm.



(a) (b)

Figura 3.1. Rotoare RUM RMN cu diametrul exterior de 4,0 mm (a) și respectiv 3,2 mm (b)

În continuare, este prezentată succesiunea etapelor necesare a fi parcurse pentru încărcarea probelor care vor fi investigate în rotoarele RUM RMN, precum și dispozitivele (figura 3.2.) dedicate proceselor de umplere – golire, implicit închidere – deschidere, a containerelor port-probă (CPP).

[16] În cazul observării spectrului izotopului ^{1}H.

[17] De obicei această temperatură variază de la utilizator la utilizator în domeniul 290 – 295 K

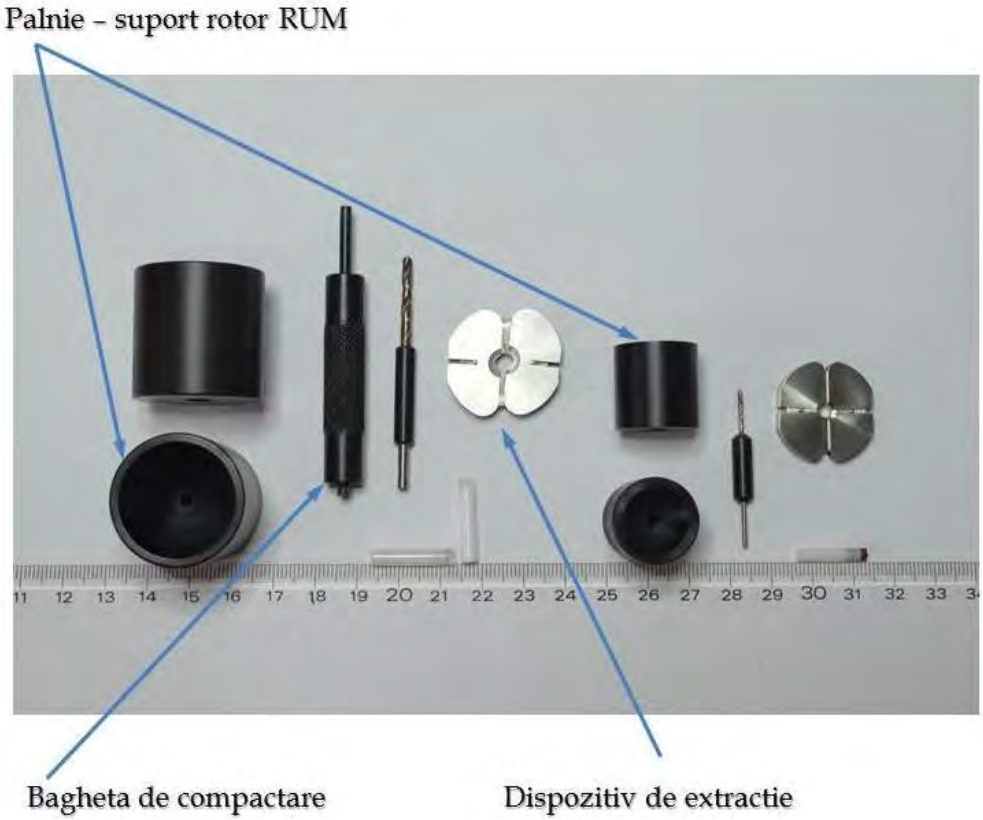
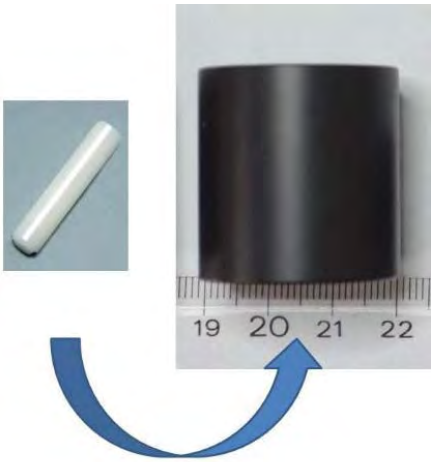


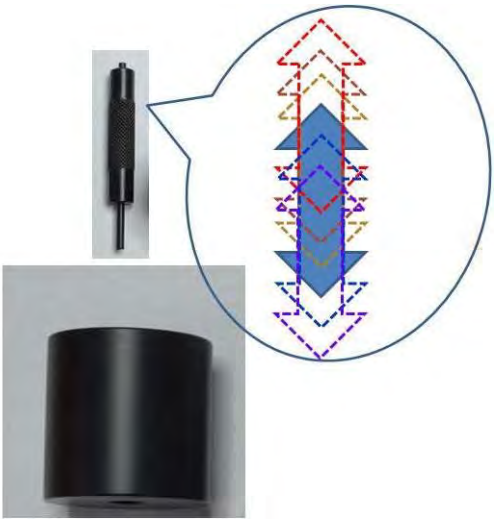
Figura 3.2. Echipamentele standard utilizate la încărcarea/descărcarea probelor în/din rotoarele RUM RMN și pentru închiderea/deschiderea rotoarelor.

P1. Se introduce cămașa rotorului RUM RMN în pâlnia suport prin partea inferioară



P2. Se introduce proba (pulbere – mojarată) prin partea superioară a pâlniei suport

P3. Se compactează proba în interiorul cămășii rotorului RUM RMN cu ajutorul baghetei de compactare.



P4. Se scoate cămașa rotorului RUM RMN încărcat cu probă prin partea inferioară a pâlniei suport.

P5. Se închide cămașa rotorului RUM RMN cu ajutorul capacului turbionar, prin presare. Pentru a evita distrugerea palelor capacului turbionar, acesta se introduce prin partea inferioară a pâlniei suport (cu turbina înainte) și apoi se introduce cămașa rotorului cu deschizătura spre înainte în aceeași pâlnie suport.[18] Întregul ansamblu se presează către o suprafață plană.

[18] Compactarea probei introduse în cămașa rotorului RUM RMN va face ca poziționarea pe orizontală a acestuia din urmă să nu ducă la pierderea unei părți din probă.

P6. Se scoate ansamblul rotor RUM RMN din pâlnia suport fiind gata pentru utilizare.

2. Ajustarea circuitului RF al sondei de analiză

Calibrarea sondei de analiză, atât a canalelor fixe cât şi a celor variabile, are rolul de a pregăti întregul spectrometru RMN pentru investigaţii şi este strâns legată de particularităţile probei. Factorul de calitate şi încărcare a circuitului RF variază odată cu:

- Volumul de probă încărcată în rotorul RUM
- Componenta atomică a probei din rotorul RUM
- Starea de agregare
- Temperatura din zona statorului RF

Pentru calibrarea frecvenţei de rezonanţă[19] a canalelor RF se utilizează tijele de ajustare pentru cei doi parametri caracteristici (*tuning* și *matching*), corespunzători fiecărui canal utilizat, funcţie de investigaţiile pe care dorim să le efectuăm. În figura 3.3 sunt prezentate tijele de tuning şi matching pentru o sondă de analiză RUM 4,0 mm VT CP

[19] Dacă circuitul (în general format din bobine şi condensatori) RF nu este optimizat pentru frecvenţa dorită, puterea câmpului RF nu este transmisă în mod eficient probelor din rotorul RUM şi astfel lungimea pulsului de 90° la o putere dată a amplificatorului va creşte considerabil.

H-X. Pentru o mai ușoară utilizare, producătorii folosesc marcarea tijelor de tuning și matching în culori distincte, o culoare pentru fiecare pereche de tije aferentă ajustării unui canal.

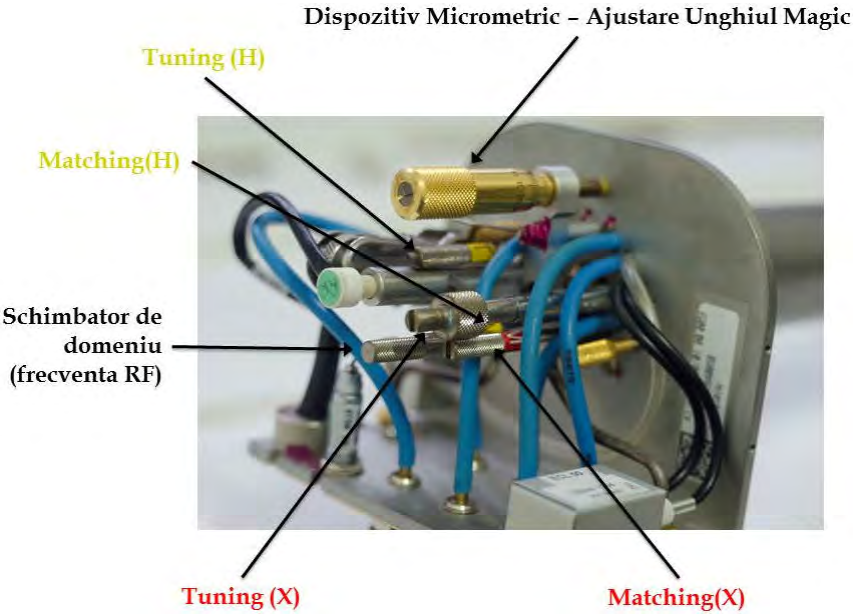


Figura 3.3. Prezentarea părții inferioare a sondei de analiză dublu rezonantă RUM 4,0 mm H-X @ 9,4 Tesla. Sunt identificate tijele de *tuning* și *matching* pentru ambele canale (cele marcate cu galben pentru canalul fix H și cele marcate cu roșu pentru canalul variabil X).

Pentru canalul variabil, care trebuie să acopere un domeniu larg de frecvențe[20], există un selector de frecvență care permite atât calibrarea frecvențelor joase cât și a celor ridicate fără a fi necesară înlocuirea de componente electronice (condensatori, bobine) în circuitul RF. Pentru alegerea domeniului de frecvențe corespunzător investigației pe care o efectuăm, selectorul poate fi acționat (deplasat longitudinal) și poate fi poziționat pe domeniul de frecvențe joase, pe cel de frecvențe medii sau pe cel de frecvențe ridicate.

Pentru calibrarea frecvenței RF se utilizează un sistem dedicat, integrat în spectrometrul RMN[21], dar există și posibilitatea folosirii unui analizor de spectru extern (figura 3.4). Pentru observarea puterii reflectate se utilizează unul din cele două amplificatoare, care generează pulsuri de radiofrecvență (RF) de 50 – 100 μsec la interval de timp scurte (repetiție ≤ 50 msec). În acest mod este măsurată deviația puterii reflectate față de valoarea impedanței de referință de 50 W.

---

[20] Pentru sonda de analiză dublu rezonantă RUM 4,0 mm H-X construită a funcționa la un câmp magnetic de 9,4 Tesla, domeniul de frecvență variabil acoperă aproximativ 140 MHz (poate lua valori între 25 MHz – 165 MHz).

[21] La produsele Bruker sistemul se bazează pe o punte de reflectanță, o combinație de punte de impedanță și circuit de măsură.

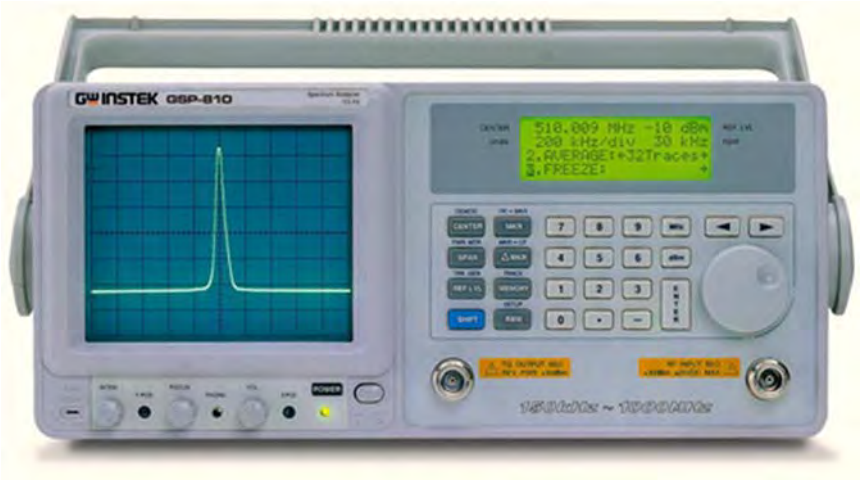
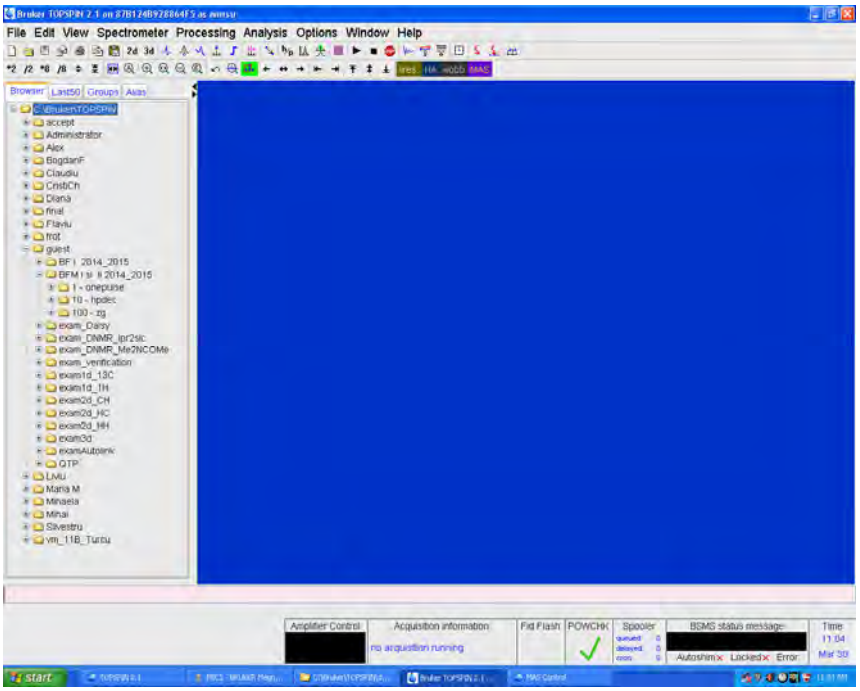


Figura 3.4. Analizor de spectru RF, marca GW-INSTEK, model GSP-81022

Succesiunea paşilor care trebuie urmaţi pentru ajustarea frecvenţei de rezonanţă şi a puterii specifice nucleului de observat este prezentată în continuare.

P1. În TopSpin[23], programul de control al spectrometrului RMN, se generează un experiment nou.

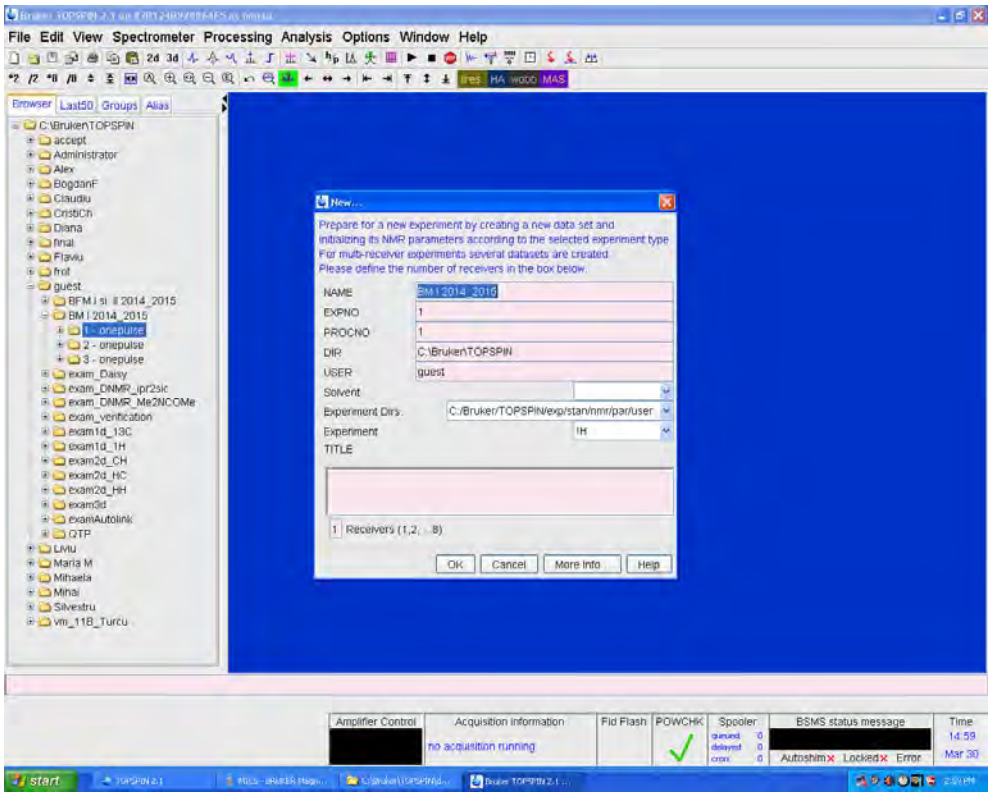


[22] Good Will Instrument Co., Ltd, http://www.gwinstek.com

[23] Sau echivalent (XWin NMR, …).

- File/New [Ctrl.+ N] (varianta 1)
- Comanda „edc” în linia de comandă (varianta 2)[24]

P2. Se numerotează experimentul generat (în câmpul EXPNO) în cadrul fişierului dorit din directorul utilizatorului.



- După completarea informaţiilor privind tipul de investigaţie (câmpul activ „TITLE”) se finalizează generarea noului experiment (OK sau tasta ENTER).

P3. Se iniţializează procesul de calibrare a frecvenţei de rezonanţă a circuitului RF aferent canalului dorit prin:

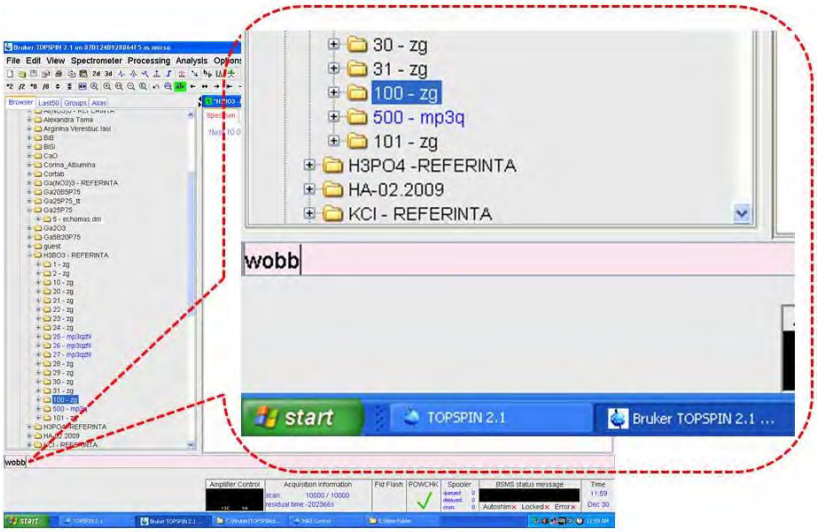
- Comanda „wobb” în linia de comandă[25]
- Activarea butonului virtual „wobb” din partea superioară a ferestrei de comandă a programului TopSpin

.

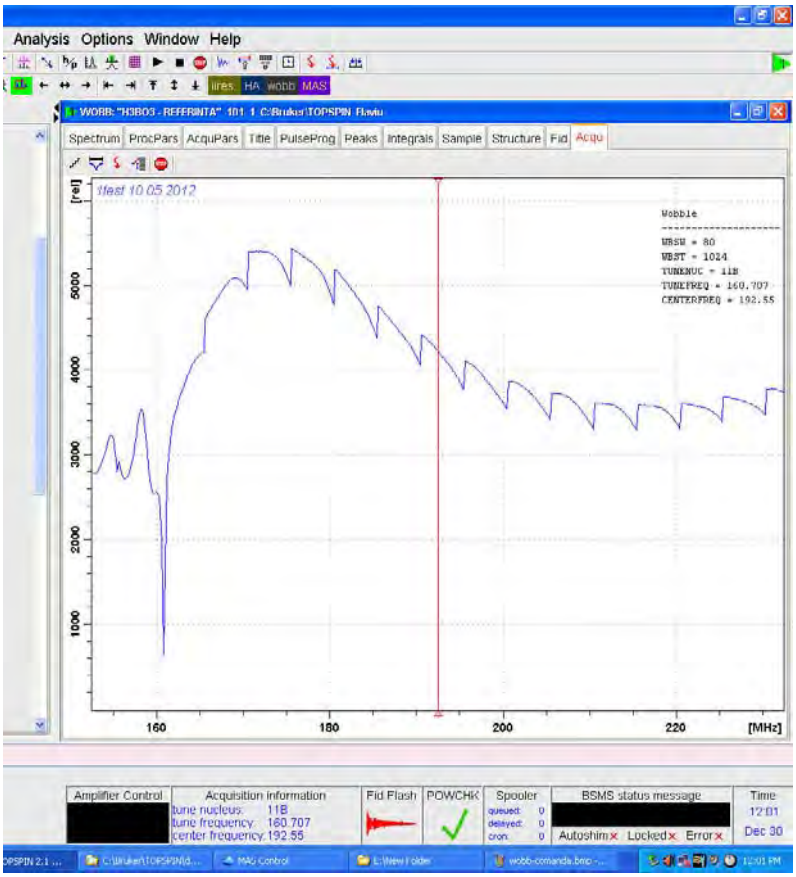
---

[24] În cazul folosirii variantei „edc” se va genera un experiment nou plecând de la cel anterior. Acest lucru înseamnă că se vor prelua parametrii (număr de canale RF active, frecvenţe de rezonanţă definite, etc.) de la experimentul anterior.

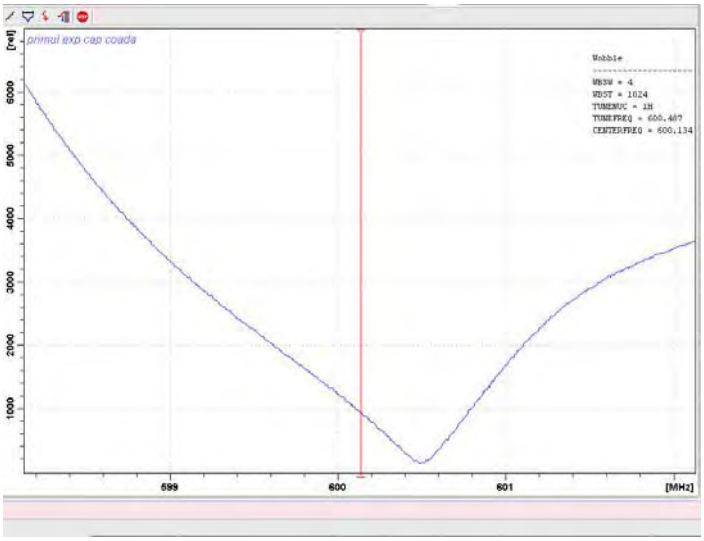
[25] Se pot folosi şi comenzi rapide pentru iniţierea proceselor. În cazul calibrării frecvenţei de rezonanţă al canalului RF se poate folosi comanda rapidă „w”.



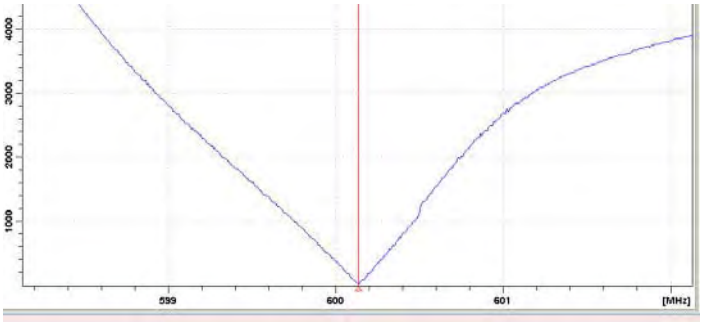
- Se deschide automat o nouă fereastră în care se vizualizează frecvenţa RF al canalului selectat



- Utilizând tijele de ajustare (Tuning/Matching – figura 3.3.) a frecvenţei de rezonanţă specifice izotopului selectat anterior, se va aduce vârful semnalului afişat, care se aseamănă ca formă cu litera V, la centrul scalei.



- Obţinerea poziţionării vârfului semnalului afişat pe valoarea minimă (ref. - axa verticală) este absolut necesară.



- Se repetă procesul prezentat la ***P3*** în condiţii de rotire a containerului port-probă (CPP) RUM RMN la o frecvenţă apropiată de valoarea la care se doreşte achiziţia spectrului RUM RMN.
- Pentru oprirea procesului de calibrare a frecvenţei de rezonanţă a canalului RF se activează butonul virtual „stop" din partea superioară a ferestrei programului TopSpin sau se tastează „stop" în linia de comandă a programului.

În cazul în care dorim să obţinem informaţii experimentale bazate pe două frecvenţe de rezonanţă[26], se impune calibrarea ambelor canale RF (figura 3.5.).

[26] Experimente cu decuplare heteronucleară, cu transfer de polarizare, de corelaţie heteronucleară, etc.

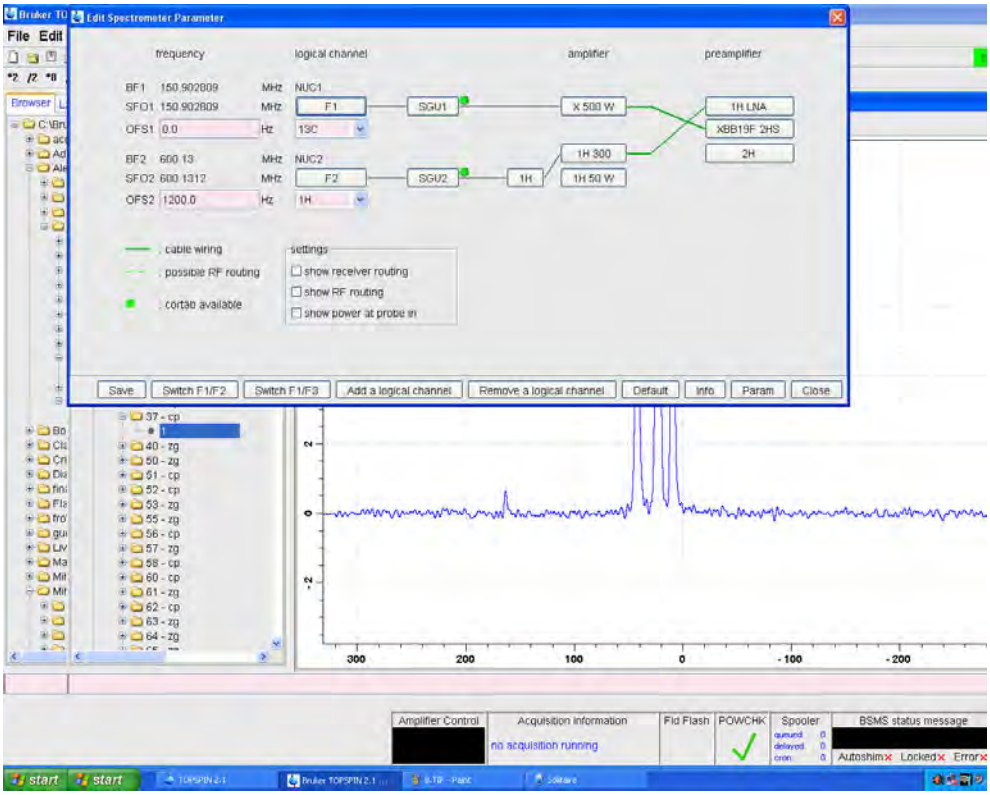


Figura 3.5. Experiment RUM RMN bazat pe rezonanţa magnetică a doi izotopi diferiţi. În acest exemplu, spectrometrul este configurat pentru ^{1}H și ^{13}C.

Astfel, în cadrul proceselor de la ***P3***, înainte de comanda „stop”, comanda care semnifică închiderea etapei de calibrare, se inițializează configurarea celui de al doilea canal RF[27] activând butonul virtual (figura 3.6.)

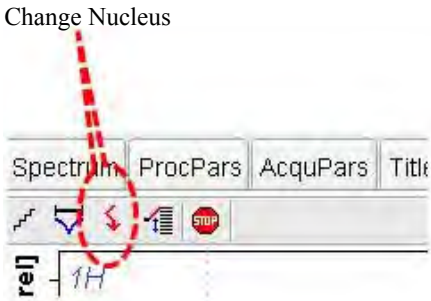


Figura 3.6. Inițializarea procesului de schimbare a canalului RF pentru care se face ajustarea frecvenței de rezonanță

[27] Întotdeauna canalul de frecvenţă RF mai joasă

3. Rotirea containerelor port-probă (CPP) RUM RMN.

În investigațiile spectroscopice RMN ale probelor solide, cea mai utilizată tehnică este aceea a rotirii probelor la un unghi de 54,74° față de direcția câmpului magnetic aplicat[28].

Așa cum a fost menționat anterior, acest proces poartă numele de Rotire la Unghiul Magic (RUM) și constă în levitarea și rotirea pneumatică a containerului port-probă (CPP) în interiorul statorului sondei de analiză (vezi capitolul 2, figura 2.7. și figura 2.9.).

Rotoarele RUM RMN se introduc[29], în general, prin partea superioară a magnetului supraconductor, prin orificiul dispozitivului de transfer plasat axial (figura 3.7.). Sub acțiunea forței gravitaționale, rotorul RUM RMN ajunge în statorul sondei de analiză RMN.

Controlul procesului de rotație la unghiul magic al containerului port-probă, după introducerea în sonda de analiză plasată în interiorul magnetului, este efectuat de către un sistem dedicat. Unitatea Pneumatică de Control a Rotirii la Unghiul Magic (UPC-RUM) este componenta centrală a acestui sistem pneumatic distinct. În vederea levitării și rotirii containerelor port-probă, unitatea pneumatică de control RUM (figura 3.8.) este alimentată cu aer comprimat sau azot gaz.

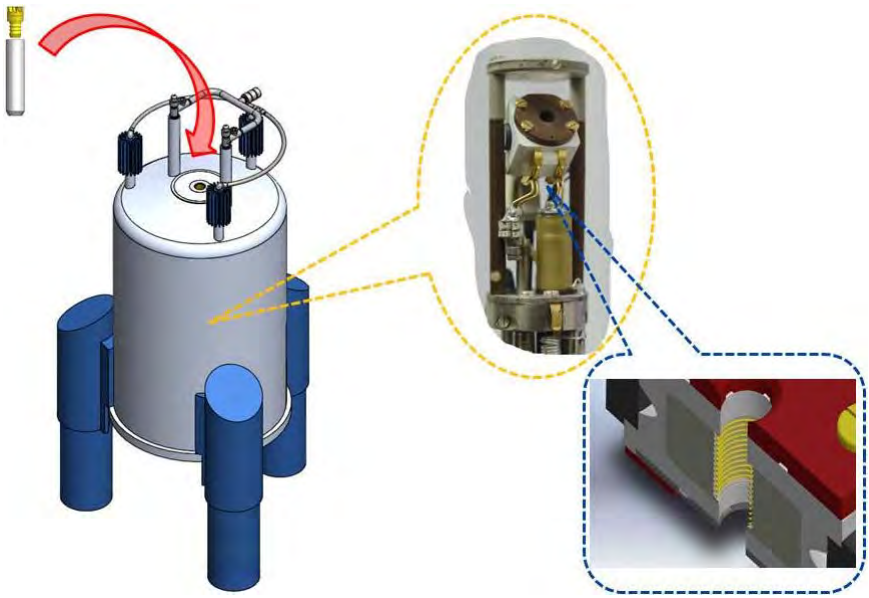


Figura 3.7. Traseul rotorului RUM RMN, începând de la introducerea sa prin partea superioară a magnetului supraconductor până în interiorul statorului sondei de analiză.

Pentru levitarea și rotirea pneumatică a rotorului RUMN RMN se parcurg următorii pași.

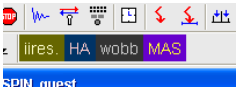
---

[28] Aceasta coincide cu direcția verticală.

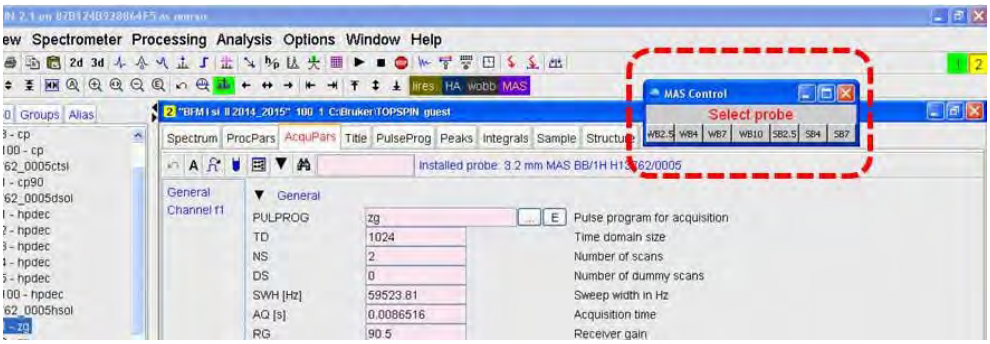
[29] În cazul spectrometrelor marca Bruker.

P1. Se iniţializează interfaţa sistemului de levitare şi rotaţie prin:

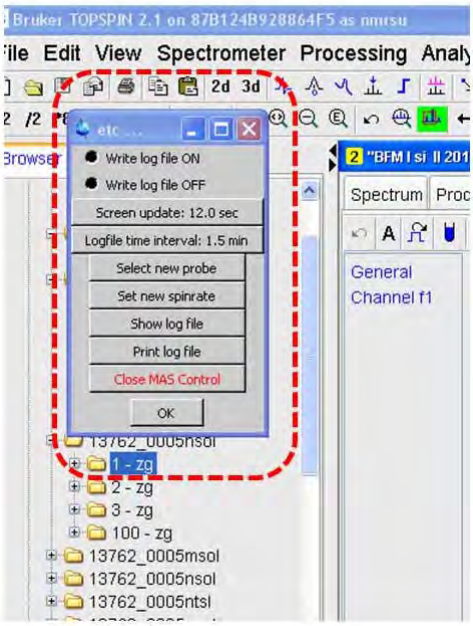
- Activarea butonului virtual „MAS” situat în partea superioară a ferestrei de comandă a programului TopSpin[30]



P2. Se selectează tipul sondei de analiză RUM utilizate[31]



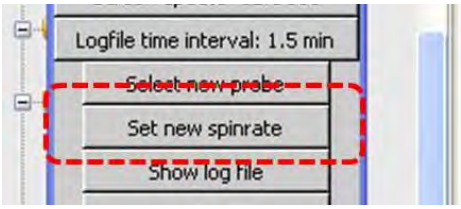
- Odată selecţia făcută, se va deschide automat o nouă fereastră de control.



[30] Sau „mascontrol” în linia de comandă

[31] Codul WB sau SB simbolizează diametrul activ de 89 mm sau 54 mm al magnetului supraconductor, în timp ce valoarea numerică reprezintă diametrul activ al rotorului RUM (pentru detalii vezi capitolul 2)

P3. Se selectează butonul virtual „Set new spinrate” pentru introducerea frecvenţei de rotaţie ţintă a experimentului.



P4. Alegerea frecvenţei ţintă se face prin poziţionarea cursorului din fereastra „MAS Rate” a programului TopSpin.

P5. Procesul se finalizează prin selectarea butonului virtual „Set” şi apoi al „OK”.

4. Ajustarea unghiului magic (54,74°).

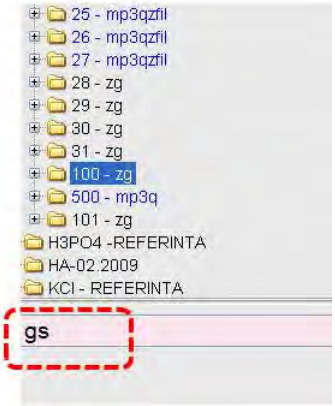
Alinierea exactă a statorului sondei de analiză RUM RMN, implicit a axei [–Z, Z] a rotorului, este absolut necesară pentru obţinerea spectrelor de înaltă rezoluţie. Tehnica Rotaţiei la Unghiul Magic a probelor solide a fost introdusă concomitent de I.J. Lowe şi E.R. Andrew în 1959. Polinomul Legendre de ordinul doi $P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2\theta - 1)$ este anulat în cazul rotirii containerului port-probă (CPP) la un unghi de 54,74°. Pentru alinierea statorului la acest unghi este folosit un compus al cărui spectru RMN este foarte sensibil la precizia alinierii. În general se foloseşte bromura de potasiu (KBr) fiind observat semnalul izotopului ^{79}Br.

Alinierea mecanică a statorului se realizează prin intermediul dispozitivului micrometric de ajustare (figura 3.3.), plasat în partea inferioară a sondei de analiză.

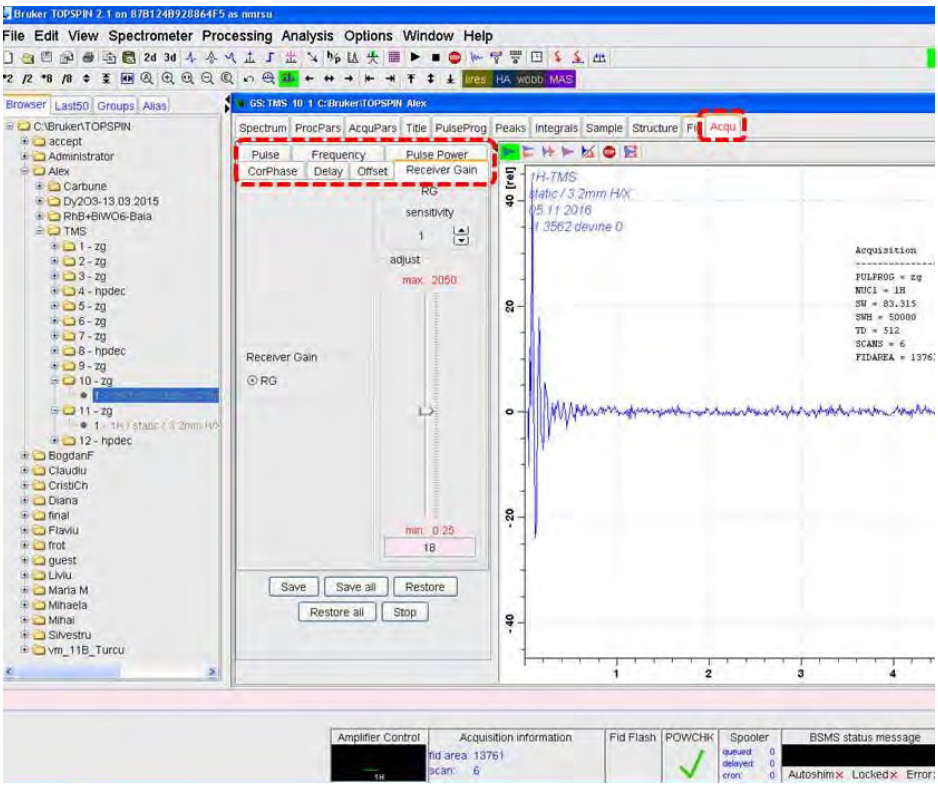
Succesiunea paşilor care trebuie urmaţi pentru ajustarea unghiului magic al statorului sondei de analiză este prezentată în continuare:

P1. Se levitează şi se roteşte[32] pneumatic un container port-probă (CPP) RUM încărcat cu pulbere de bromură de potasiu.

P2. Se iniţializează programul de ajustare a unghiului magic prin comanda „gs”.



P3. Se ajustează parametri de achiziţie (disponibili în subdomeniul „Acq” al ferestrei de achiziţie din programul TopSpin).

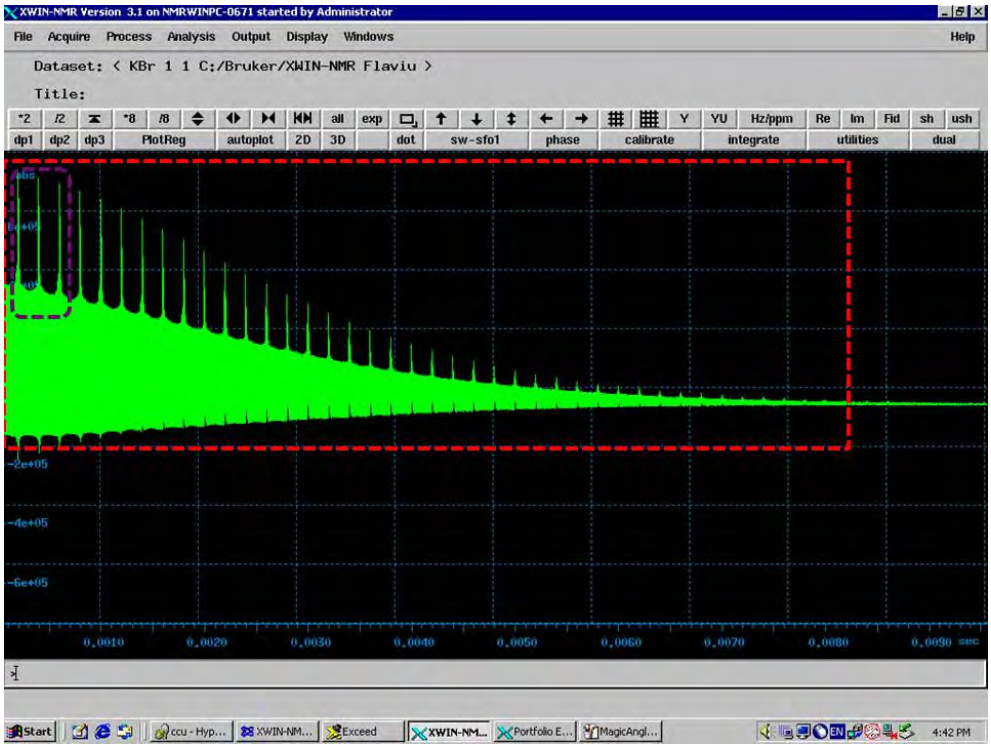


[32] În general se utilizează o frecvenţă de rotaţie din domeniul 5 – 8 kHz.

P4. Se trece la observarea spectrului RUM ^{79}Br sau a FID-lui prin accesarea meniului corespunzător din programul TopSpin.

P5. Se ajustează poziţia statorului sondei de analiză prin rotirea dispozitivului micrometric[33].

P6. Cu cât precizia poziţionării este mai apropiată de valoarea de 54,74°, cu atât numărul semnalelor observate este mai mare[34].

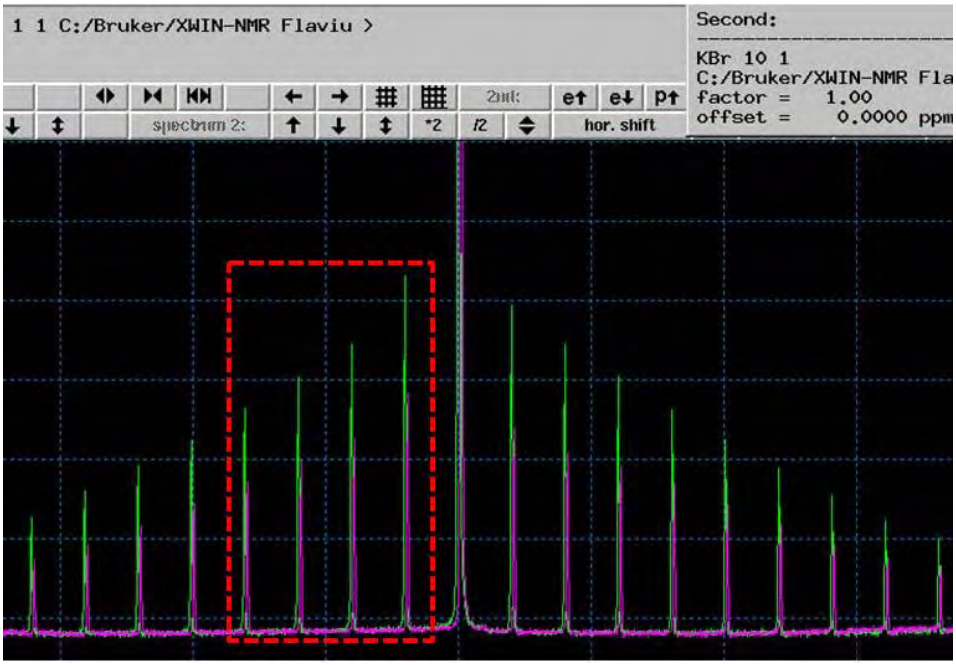


P7. Varianta alternativă constă în observarea semnalelor tranziţiilor satelite. Odată cu alinierea corectă a statorului creşte intensitatea semnalelor achiziţionate.

---

33 Stabilitatea mecanică a sistemului de poziţionare a statorului face posibilă observarea semnalelor pentru o perioadă mai lungă de 10 milisecunde (vezi Anexa 3.1.) Aceasta se traduce printr-o acurateţe a poziţionării în domeniul secundelor de grad.

34 Creşterea intensităţii semnalelor achiziţionate duce, implicit, la creşterea numărului de semnale observate.



Sondele de analiză RUM RMN ale producătorului Bruker se deosebesc de cele ale concurenței (Chemagnetics/Varian/Agilent Technologies, Jeol, Doty Scientific sau Revolution NMR) prin faptul că prezintă un sistem pneumatic automatizat pentru introducerea și scoaterea CPP din statorul sondei de analiză montată în interiorul diametrului activ al magnetului supraconductor. Această caracteristică face infinit mai confortabilă trecerea de la un compus analizat la altul, fără a mai fi necesară decuplarea cablurilor electrice, a furtunelor pneumatice și scoaterea sondei de analiză RUM din magnetul supraconductor al spectrometrului RMN.

Existența unei astfel de caracteristici la sondele de analiză RUM RMN Bruker a fost posibilă prin conceperea unui stator RUM care să execute o mișcare de repoziționare între:

- *poziția de încărcare/descărcare* (poziția verticală asociată momentelor de introducere și scoatere a CPP din sonda de analiză prin linia/canalul tijei de transfer)
- *poziția de lucru* (54,74° față de axa verticală)

Un efect secundar al acestei caracteristici constructive este apariția unei abateri de la unghiul de 54,74° în cazul poziției de lucru. Acest fapt atrage necesitatea de a verifica și/sau ajusta poziția statorului (adică UM) de câte ori e cazul.

Dezvoltările tehnologice care au urmat au fost îndreptate și asupra eliminării acestui inconvenient, ajungându-se la construcția sondelor de analiză RUM, cu posibilitate de introducere/ejectare pneumatică a CPP, cu statorul sondei de analiză poziționat permanent la unghiul de 54,74°. Inițial acest concept a fost introdus la sondele de analiză ale spectrometrelor RMN cu magneți supraconductori care au diametrul activ mare, de 89 mm. Ulterior, conceptul a fost miniaturizat și a fost astfel posibilă construcția sondelor

de analiză cu diametru exterior de 40 mm, cu stator fix, dedicate magneților cu diametru activ standard de 54 mm. În figurile 3.8 și 3.9 sunt prezentate cele două tipuri de sonde pentru analiză RUM RMN Bruker, cu stator mobil şi cu stator fix.

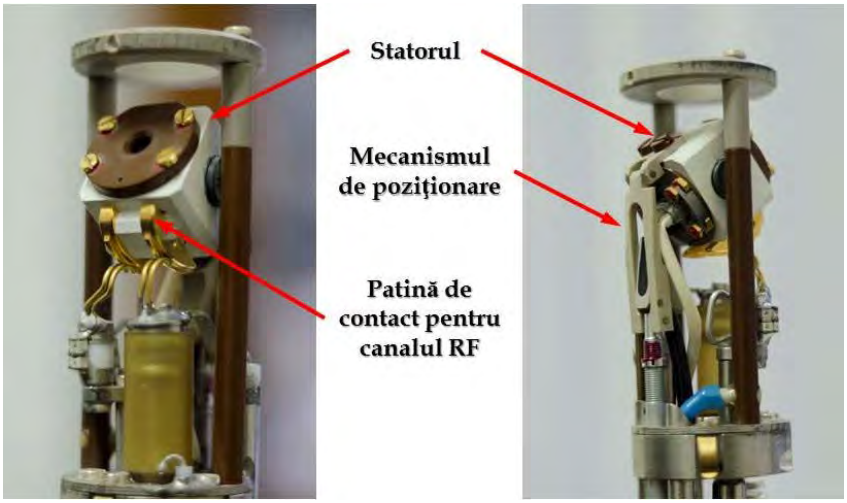


Figura 3.8. Partea superioară a sondei de analiză RUM RMN „VT CP MAS 4.0 mm". Este prezentat în detaliu statorul de tip mobil, care permite permutarea între poziția de încărcare/descărcare și poziția de lucru (în imagine). Sunt evidențiate și patinele de contact ale circuitului RF (stânga) și dispozitivul mecanic de poziționare a statorului (dreapta).

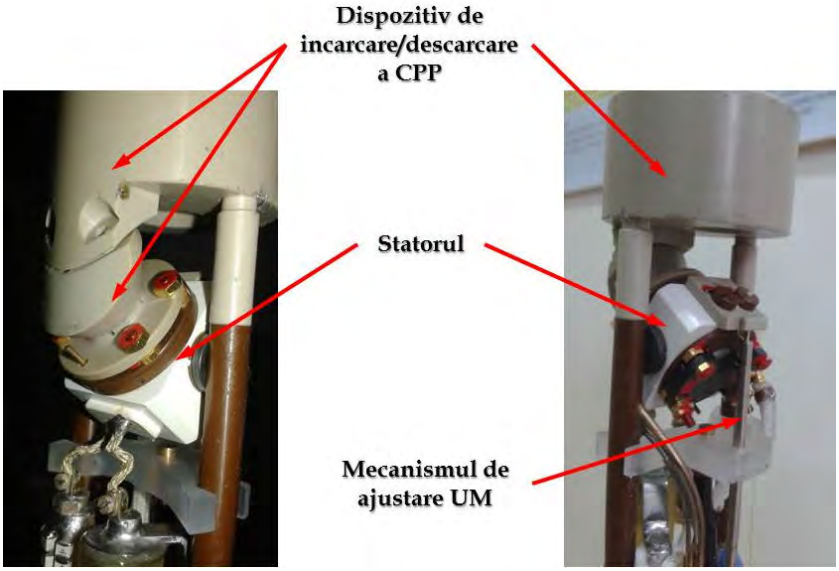


Figura 3.9. Partea superioară a unei sonde de analiză RUM RMN „VT CP MAS 2.5 mm". Este prezentat în detaliu statorul de tip fix și dispozitivul de încărcare/descărcare care permite inserarea CPP (stânga). Este evidențiat dispozitivul mecanic de ajustare a Unghiului Magic (UM) al statorului (dreapta).

5. Omogenizarea câmpului magnetic aplicat (static).

Câmpul magnetic aplicat, generat de bobina supraconductoare, este omogenizat prin intermediul unor bobine supraconductoare și a unora rezistive. Bobinele rezistive se află la temperatura camerei, în interiorul magnetului (figura 3.10).

Sistemul este constituit dintr-un număr de 12 bobine dispuse axial (Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5 și Z^6) și respectiv radial (X, Y, XY, XZ, YZ, $X^2 - Y^2$). Omogenizarea câmpului magnetic se face individual, prin ajustarea curentului din aceste bobine[35]. Acest proces se face prin intermediul interfeței grafice (figura 3.11) sau prin intermediul dispozitivului de control extern (figura 3.12), dedicat omogenizării.

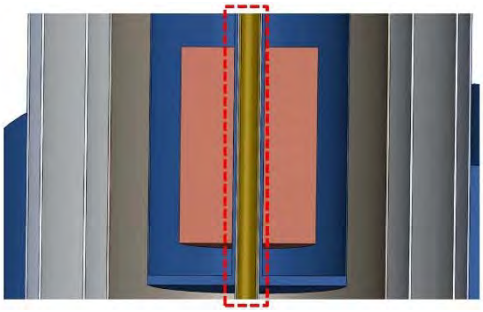


Figura 3.10. Sistemul bobinelor de omogenizare a câmpului magnetic.

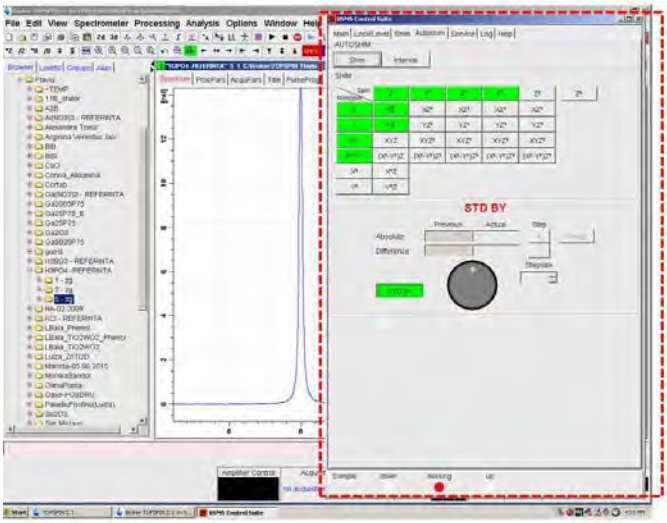


Figura 3.11. Interfața grafică (BSMS Control Suite) a programului de control, aparținând spectrometrului Bruker Avance III, TopSpin.

[35] Fiecare bobină RF a sondei de analiză fiind unică, procesul de omogenizare a câmpului magnetic în jurul containerului port-probă (CPP) se face individual pentru fiecare sondă de analiză RUM RMN.

La fel ca şi în cazul experimentului de ajustare a unghiului magic (54,74°), pentru procesul de omogenizare a câmpului magnetic din jurul containerului port-probă (CPP) se folosesc compuşi solizi, acceptaţi ca şi standarde, care sunt extrem de sensibili la neomogenităţile câmpului magnetic aplicat. Unul dintre aceste standarde este Adamantanul ($C_{10}H_{16}$). Liniile spectrale ale carbonului (izotopul ^{13}C) se îngustează odată cu creşterea omogenităţii câmpului magnetic în jurul părţii superioare a sondei de analiză RUM şi implicit a statorului acesteia. În condiţiile achiziţiei semnalului asociat izotopului ^{13}C, se ajustează valoarea curentului electric care trece prin bobinele dispuse axial şi radial ale sistemului de omogenizare de la temperatura camerei, a câmpului magnetic aplicat (SOCMA).

Figura 3.12. Dispozitivul extern de control aparţinând sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (sistemul aflat la temperatura camerei), parte a spectrometrului Bruker. Dispozitivul a fost introdus la începutul anilor '90 odată cu linia de modele DPX.

Pentru modificarea intensităţii curentului electric care trece prin bobinele rezistive ale sistemului de omogenizare, se selectează bobina dorită (figura 3.13.) şi se modifică intensitatea curentului (figura 3.14.) disipat prin respectiva bobină. Se salvează valoarea şi se trece la următoarea bobină[36].

[36] După ajustarea valorilor curentului asociat bobinelor dispuse radial, se revine obligatoriu la reajustarea bobinelor axiale ($Z_1, \ldots, Z_6$).

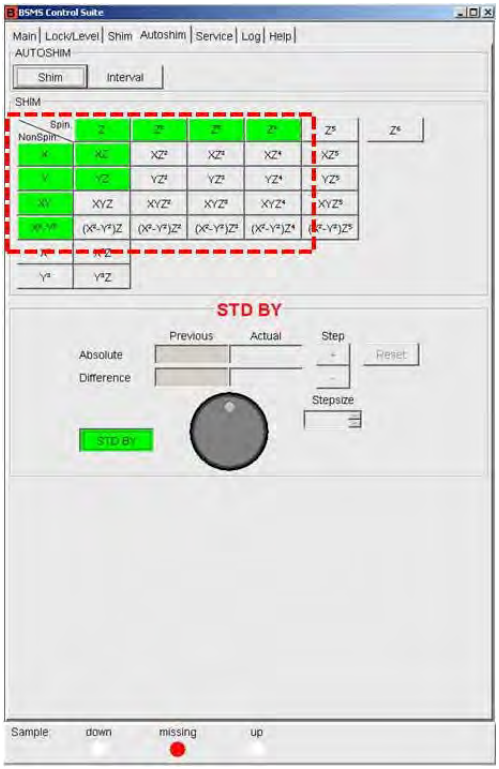


Figura 3.13. Zona de selecție a bobinelor sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) din interfața grafică „BSMS Control Suite" a programului de control TopSpin

Pentru modificarea valorilor curentului electric care parcurge fiecare bobină a sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA), după ce selectăm bobina pe care dorim să o ajustăm (ex. Z_1), se crește sau se scade valoarea existentă anterior astfel:

- manevrarea butonului potențiometric/selector pe care îl regăsim situat în partea de jos a dispozitivului extern de control aparținând sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (vezi figura 3.10.);
- manevrarea butonului potențiometric virtual din interfața grafică „BSMS Control Suite" a programului TopSpin (vezi figura 3. 14.)[37];
- manevrarea butonului potențiometric aparținând tastaturii dispozitivului de control al sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) (vezi figura 3.15).

[37] Alternativ se poate modifica valoarea curentului care tranzitează bobinele sistemului de omogenizare, sistemul aflat la temperatura camerei, a câmpului magnetic aplicat prin creștere incrementală utilizând butoanele virtuale și . Valoarea incrementului se definește cu ajutorul funcției asociate și se controlează prin intermediul câmpului virtual .

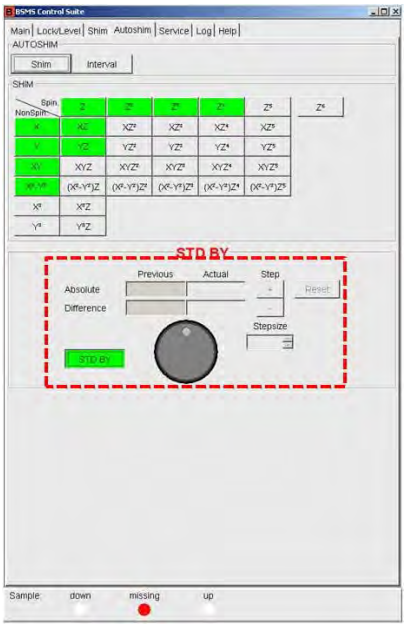


Figura 3.14. Contolul omogenității câmpului magnetic prin intermediul sistemului de SCOMA se poate face prin intermediul interfeței grafice „BSMS Control Suite”.

Dacă prima opţiune este valabilă în cazul spectrometrelor RMN marca Bruker dotate cu sisteme electronice din generaţia Avance I, următoarele două sunt disponibile doar de la modelele Avance III în sus.

Figura 3.15. Dispozitivul extern de control al omogenității câmpului magnetic aplicat, prin intermediul „BSMS Control Suite”, la spectrometrele Bruker din generația Avance III și după. Se poate observa reducerea numărului de taste și funcții comparativ cu echipamentele din generația Avance I (vezi figura 3.10.). Reducerea menționată a fost posibilă prin introducerea multor funcții de control în aplicația „BSM Control Suite”.

Revenind la procesul global de omogenizare a câmpului magnetic aplicat, prin intermediul părții SOCMA de la temperatura camerei, trebuie menționat faptul că o valoare cât mai ridicată a omogenității duce la creșterea sensibilității întregului sistem[38] și astfel se obțin spectre de rezoluție ridicată.

Din punct de vedere al achiziției spectrului ^{13}C al Adamantanului, în vederea determinării sensibilității şi implicit a omogenității câmpului magnetic aplicat, există două opțiuni de protocol utilizabile (denumite şi secvențe de puls RF sau programe de puls):

- protocol cu un singur puls RF[39] (în anexa A.3.2 este prezentat schematic un astfel de protocol)
- protocol cu un singur puls şi decuplare[40] (în anexa A.3.3. este prezentat schematic un astfel de protocol)

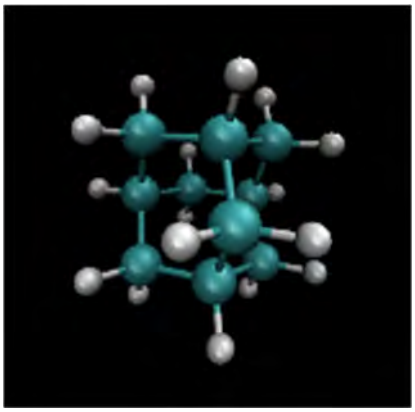


Figura 3.16. Structura moleculară a Adamantanului – $C_{10}H_{16}$.

În cazul investigării spectroscopice RMN a izotopului ^{13}C al adamantanului, nedecuplarea $H - C$ duce la despicarea liniilor spectrale asociate carbonului în două şi respectiv trei (figura 3.17), corespunzător poziţiilor echivalente CH (metin) şi respectiv CH_2 (metilen).

Pentru a evita nedecuplarea şi a permite evaluarea cât mai exactă a sensibilităţii prin obţinerea unei rezoluţii cât mai ridicate, se foloseşte în majoritatea cazurilor, un protocol cu un singur puls RF şi cu decuplare. Astfel pe lângă iradierea, la frecvenţa de rezonanţă a izotopului de analizat (ex ^{13}C în acest caz) se iradiază pe un alt (alte) canal (−e) RF şi izotopul (izotopii) atomului (atomilor) cu care există legături chimice. Astfel se obţin liniile spectrale nedespicate ale speciilor investigate.

---

[38] Pe lângă gradul de omogenizare a câmpului magnetic aplicat în jurul statorului sondei de analiză (SSA) şi implicit a containerului port-probă (CPP) factori care duc la creşterea sensibilităţii tehnicii RMN RUM sunt: valoarea câmpului magnetic aplicat (i), diametrul CPP (ii), puterea câmpului de radiofrecvenţă (iii).

[39] Pulsurile de radiofrecvenţă generează câmpul magnetic B_1, care permite manipularea magnetizării momentelor magnetice din sistemul investigat.

[40] Decuplarea se referă la anularea interacţiunii dipolare dintre atomii investigaţi şi cei cu care acesta prezintă legături chimice.

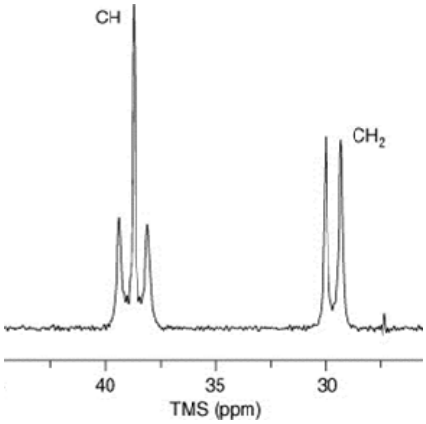


Figura 3.17. Spectrul ^{13}C RUM RMN al Adamantanului. Spectrul obținut cu un protocol cu un singur puls RF și fără decuplare a hidrogenului. Achiziția a fost făcută în cadrul procesului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat în jurul statorului (și implicit al CPP) unei sonde de analiză de tipul „VT CP MAS 4.0 mm". Magnetul supraconductor al spectrometrului pentru care s-a făcut omogenizarea generează 9,4 Tesla și este din categoria UltraShield®.

Utilizând protocolul cu un singur puls (canalul X) în combinație cu un protocol de decuplare (^{13}C − ^{1}H) s-a obținut o rezoluție a spectrului RUM RMN ^{13}C de 1,3 Hz (figura 3.18).

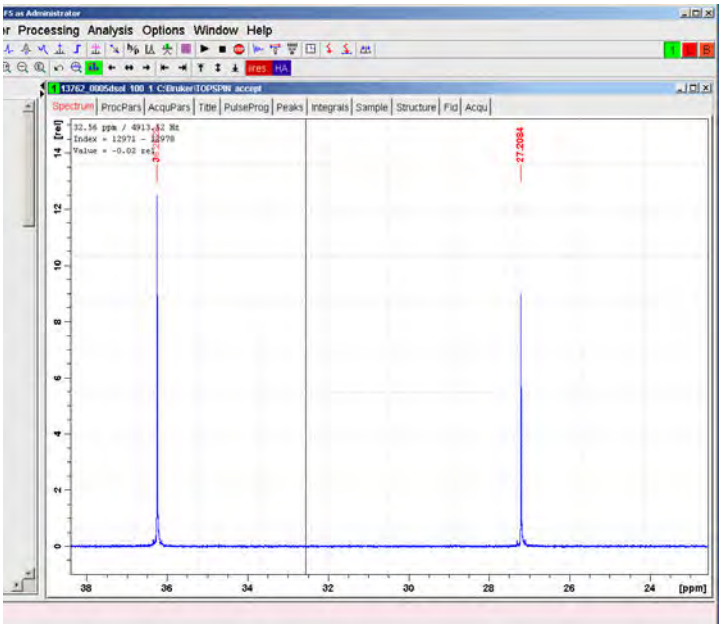


Figura 3.18. Spectrul ^{13}C RUM RMN al Adamantanului. Spectrul obținut cu un protocol cu un singur puls RF (canalul X) în combinație cu un puls de decuplare (canal H) care se întinde pe durata perioadelor de iradiere și achiziție ale semnalului ^{13}C. Rezoluția atinsă este de 1,32 Hz (vezi Anexa A.3.4.)

Atingerea acestui nivel al rezoluției este datorat și existenței unei omogenități foarte ridicate a câmpului magnetic aplicat.

Fișierul cu parametrii obținuți pentru fiecare bobină rezistivă componentă a sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMA) de la temperatura camerei[41] se salvează în partiția asociată. Pentru a salva, citi, sau vizualiza un astfel de fișier, se utilizează în linia de comandă a programului TopSpin comenzile: ***wsh***, ***rsh***, ***vish***. În momentul salvării se introduc informații caracteristice sondei de analiză (ex. diametru activ al CPP, tipul, configurarea canalelor, etc.)

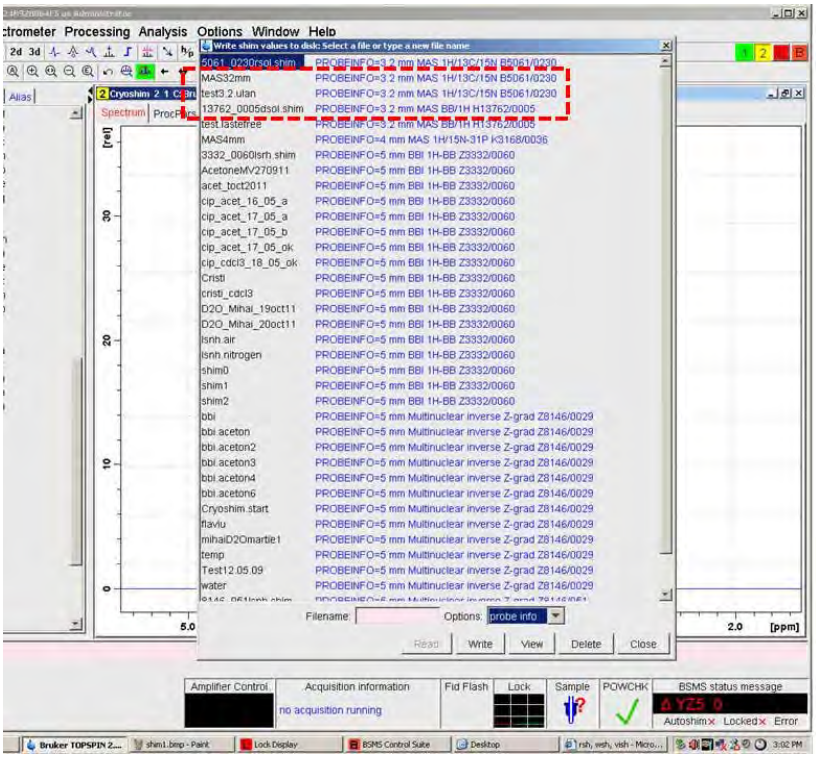


Figura 3.19. Interfața fișierelor sistemului de omogenizare a câmpului magnetic aplicat (SOCMP). Pentru fiecare sondă de analiză RMN trebuie să fie omogenizat câmpul magnetic aplicat în vederea obținerii unei rezoluții cât mai ridicate. (sub 1,5 Hz pentru sondele de analiză asociate magneților cu diametru activ de 54 mm și respectiv 2,5 Hz pentru cei cu diametru active de 89 mm)

Schimbarea configurației spectrometrului RMN datorită utilizării unei alte sonde de analiză (ex. de la ***VT CP MAS 4.0*** la ***VT CP MAS 2,5***) impune și încărcarea fișierului asociat acesteia.

---

[41] Sistemul primar de omogenizare a câmpului magnetic aplicat este cel de la temperatura de 4,2 Kelvin. Plasarea lui în vasul Dewar implică fabricarea bobinelor dintr-un material supraconductor, iar pe de altă parte omogenizarea se face o singură dată, în momentul energizării magnetului, de către personalul specializat al producătorului.

Experimente RMN de calibrare a secvențelor de pulsuri

PULSURI, CALIBRARE, PRECIZIE: Reuşita experimentelor de spectroscopie RMN, în mod special a celor cu rotaţie la unghiul magic, din punctul de vedere al obţinerii informaţiilor structurale şi dinamice, depind într-un grad extrem de ridicat de protocolul sau secvenţa de puls folosită. Protocolul este o succesiune extrem de precisă de etape de manipulare a momentelor magnetice asociate spinilor nucleari doriţi a fi investigaţi.

Pentru atingerea rezoluţiei la nivel atomic sau molecular prin spectroscopia RMN au fost dezvoltate protocoale din ce în ce mai complexe, care să permită manipularea magnetizării momentelor magnetice asociate spinilor nucleari cu precizie ridicată. Mai mult, în vederea menţinerii coerenţei spinilor nucleari au fost dezvoltate module de secvenţe de puls(uri) RF, care au permis extinderea posibilităţilor de investigare şi astfel capabilităţile spectroscopiei RMN

Toate aceste capabilităţi depind de utilizarea cu exactitate a unor parametri experimentali cum sunt: puterea de iradiere RF (sau puterea pulsului RF), lungimea (durata în timp) pulsului RF, timpul de repetiţie între cicluri excitare – achiziţie, timpul de preparare, lungimea şi puterea pulsurilor de saturare, timpul şi puterea pulsului de inversie, etc. Reuşita unei investigaţii spectroscopice RMN depinde într-un grad şi mai ridicat de exactitatea cu care aceştia sunt utilizaţi în cazul în care avem de a face cu experimente homo-nucleare bidimensionale (2D) sau hetero-nucleare (1D și 2D). În Anexa A 3.2 sunt prezentaţi parametrii de achiziţie care trebuie determinaţi/specificaţi cu exactitate pentru un experiment 1D cu un singur puls. Dintre aceştia îi menţionăm pe cei care trebuie optimizaţi, în ordinea în care trebuie să decurgă procesul:

- TD – sau numărul de puncte[42]
- SWH – lărgimea benzii de achiziţie
- NS – numărul de scanări/achiziţie
- RG – factorul de amplificare al receptorului
- D1 – timpul de repetiţie
- P1 – durata pulsului RF[43]

---

[42] Acest parametru este legat de lărgimea benzii de achiziţie (SWH). Astfel, pentru o valoare dată a lărgimii benzii de achiziţie, dublarea numărului de puncte duce la dublarea timpului de achiziţie (AQ).

[43] Durata pulsului RF şi puterea utilizată determină puterea de radiofrecvenţă caracteristică sondei de analiză utilizată

- PL1 – nivelul de putere utilizat[44]

Optimizarea este necesară chiar dacă se foloseşte acelaşi tip de sondă de analiză, deoarece acestea sunt construcţii identice. Fiecare prezintă un grad de unicitate ridicat.

Pentru a evalua complexitatea experimentelor RUM RMN, în Anexa A 4.1 este prezentată secvența de puls RF, parametrii de achiziție și spectrul pentru un experiment hetero-nuclear 2D ^{71}Ga – ^{31}P de tip HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence).

1. *Timpul de repetiție*

În continuare, este prezentată succesiunea etapelor necesare a fi parcurse pentru calibrarea timpului de repetiție și a lungimii pulsurilor RF.

P1. Se setează parametri **TD** și **SWH** astfel încât să poată fi achiziționată întreaga evoluție liberă a magnetizării (ex. TD = 2048, SWH = 100000 Hz[45]). În anexa A 4.2 este prezentat un exemplu pentru situația când acest parametru este incorect și respectiv corect calibrat.

P2. Se utilizează un factor de amplificare al receptorului (**RG**) cu o valoare cât mai ridicată, urmând a fi redusă[46] treptat în această etapă de optimizare a parametrilor. Îngustarea fizică a lărgimii benzii de achiziție se face prin creșterea valorică a factorului RG. De obicei acestea sunt valori ale lui 2^n, unde n este număr natural.

P3. Se setează numărul de repetiții **NS** la valoarea 2[47]

P4. Se setează parametrul „lungimea pulsului – **P1**" la o valoare cât mai mică (ex. intre 1,5 și 2,5 μs).

P5. Se setează parametrul „nivelul de putere – **PL1**" la o valoare de 6, sau 12 dB.

P6. Se accesează interfața de optimizare a parametrilor cu ajutorul comenzii „**popt**".

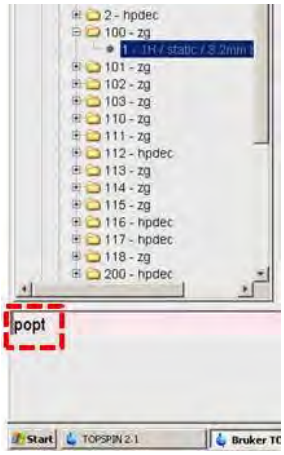
---

[44] Între parametrii PL1 și PL1W exista o corelație directă. Modificarea valorică a unuia duce automat la modificarea celuilalt. Puterea maximă posibil a fi generată de amplificator se obține pentru PL1 = −6 dB.

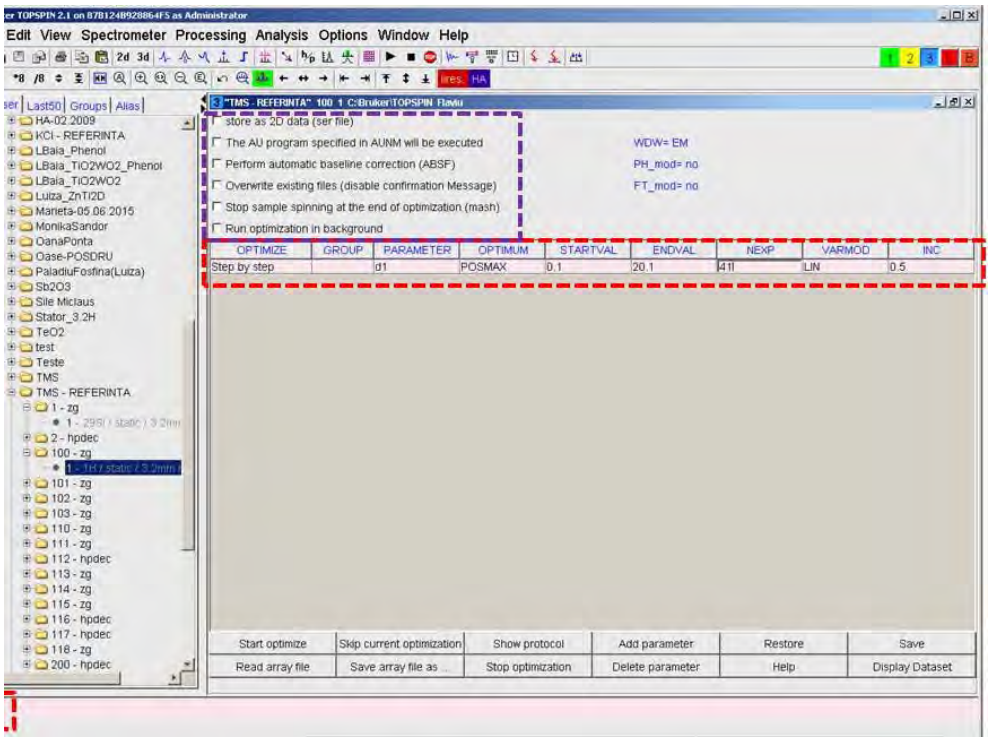
[45] Aceste valori depind chiar şi pentru acelaşi tip de izotop, de la o probă la alta. În general, pentru izotopii cu spinul nuclear $I = \frac{1}{2}$ aceste valori sunt mai mici şi cresc odată cu valoarea spinului nuclear.

[46] Factorul de amplificare al receptorului (RG) determină calitatea Raportului Semnal Zgomot (RSZ). Astfel, pentru a-l creşte se îngustează lărgimea benzii până la evitarea trunchierii semnalului (amplitudinii) de achiziționat.

[47] Pentru a avea cel puţin o repetiţie şi astfel a putea observa influenţa parametrului „timp de repetiţie – D1" asupra capacităţii de înregistrare a intensităţii maxime a semnalului.



P7. În interfața de optimizare se selectează parametrul dorit a fi optimizat (timpul de repetiție – **D1**[48]), valoarea inițială[49], valoarea finală și incrementul (pasul).

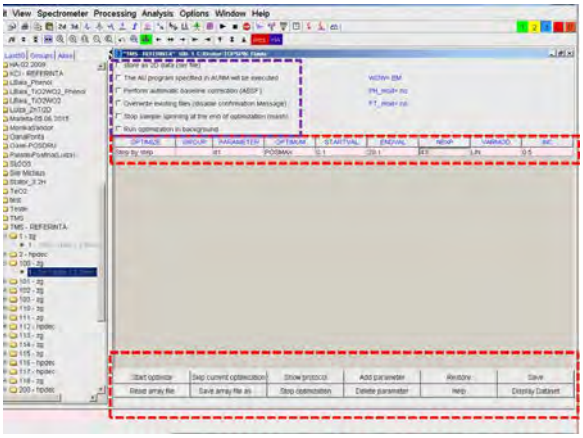


P8. Se inițiază procesul de optimizare prin activarea butonului virtual „**Start Optimization**" din partea inferioară a interfeței de optimizare a programului TopSpin.

---

[48] Întotdeauna se începe cu parametrul acesta.

[49] De obicei se pleacă de la 100 de milisecunde – cu precădere în cazul compușilor de referință.



Se pot selecta mai mulţi parametri care urmează sa fie optimizaţi într-o secvenţă succesivă. Pentru a adăuga sau elimina un parametru dorit a fi optimizat din această listă, se utilizează butoanele virtuale de comandă din partea inferioară a interfeţei.

Rezultatul optimizării este prezentat automat la finalul procesului. În cazul optimizării parametrului **D1** trebuie să fie observabilă o creştere a intensităţii semnalului achiziţionat odată cu apropierea şi apoi depăşirea valori egale cu timpul de relaxare T_1.

Pentru experimentele care se doresc a fi efectuate, se va folosi o valoare a parametrului **D1** egală cu valoarea (timpul în cazul de faţă) pentru care intensitatea semnalului nu mai creste[50] (figura 4.1), obţinută în urma procesului de optimizare.

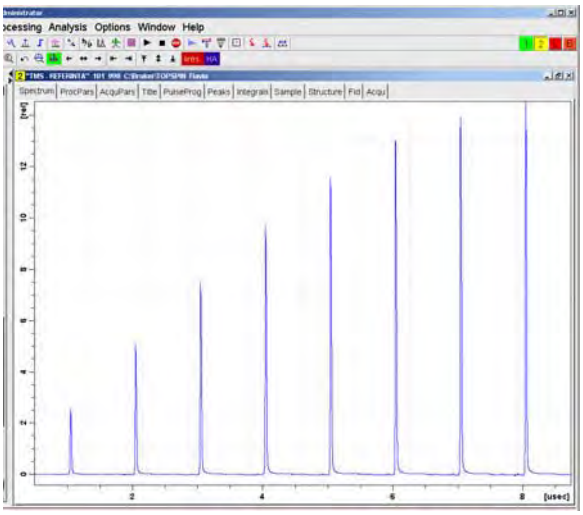


Figura 4.1. Optimizarea parametrului D1. Intensitatea semnalului RMN creşte odată cu creşterea intervalului de repetiţie (dintre două pulsuri succesive) până la o valoare ce depăşeşte T_1

[50] Este recomandată alegerea celei de-a doua valori din şirul pentru care intensitatea semnalului recepţionat are amplitudinea maximă.

În cazul în care timpul de repetiție este mult prea mic, comparativ cu necesarul (T_1), se ajunge la rezultate total eronate. Mai exact, în cazul sistemelor policristaline care conțin două sau mai multe tipuri de unități structurale de bază în care izotopul investigat este prezent, se poate ajunge până la neidentificarea unor structuri.

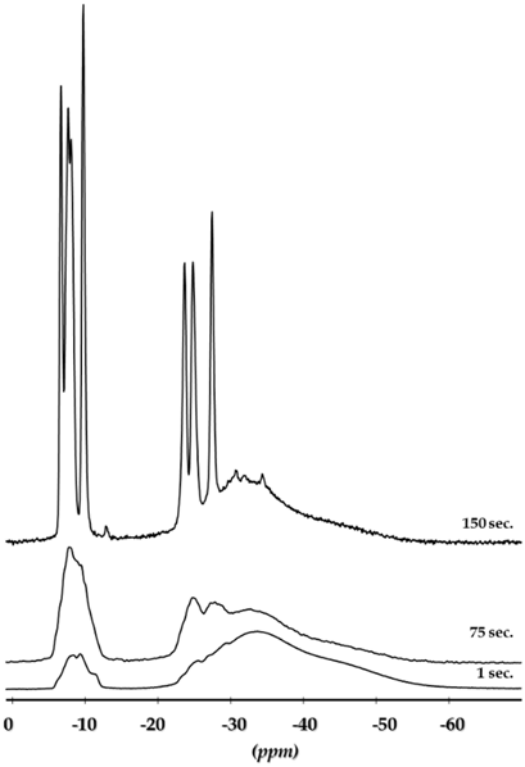


Figura 4.2. Spectrul RUM RMN ^{31}P al $(Nb_2O_5 - Li_2O)_{10}(P_2O_5 - CaO)_{90}$ achiziționat cu diferite valori ale timpului de repetiție (D1)

In figura 4.2 este prezentat rezultatul investigării ^{31}P RUM RMN a sistemului $(Nb_2O_5 - Li_2O)_{10}(P_2O_5 - CaO)_{90}$. Utilizarea unui timp de repetiție neadecvat a dus la obținerea unui spectru RMN 1D din care se identifică tipurile de unităţi structural fosfatice existente (Q_1 și Q_2) însă nu s-a putut determina existența unor faze cristaline. Înregistrarea unui nou spectru cu un timp de repetiție de 75 de secunde indică schimbări consistente în forma liniei spectrale însă nici cu această valoare nu a fost posibilă identificarea unităţilor structural cristaline. Creşterea intervalului de repetiție a ciclurilor puls RF – achiziție la 150 de secunde a permis obținerea unor informaţii complet diferite de cele obținute în experimentele/achizițiile anterioare, când parametrul **D1** era greșit calibrat.

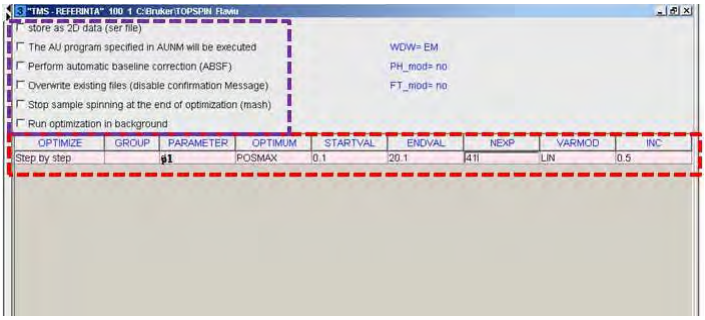
2. *Lungimea pulsurilor RF*

Cu parametrii **TD**, **SWH**, **RG**, **NS** setaţi inițial și **D1** determinat în urma procesului de optimizare anterior se trece la optimizarea parametrului **P1**.

În condițiile în care interfața grafică a procesului de optimizare este încă activă, se poate înlocui parametrul dorit a fi optimizat (exemplu în loc de **D1** se completează **P1**). Dacă programul a fost abandonat sau se începe cu optimizarea parametrului **P1** se activează programul de optimizare prin comanda **„popt"**. Apoi se parcurg etapele:

P1. Se utilizează parametrii **TD** și **SWH** calibrați anterior astfel încât să poată fi achiziționată întreaga evoluție liberă a magnetizării.

P2. Se înlocuiește/selectează parametrul de optimizat (**p1**)



P3. Se stabilesc limitele (lungimea pulsului) între care să se facă optimizarea (ex. 0,1 secunde pana la 20,1 secunde) și incrementul.

P4. Se inițiază procesul prin activarea butonului virtual **„Start optimization"**. Fișierul asociat procesului de optimizare va fi salvat automat ca și procesarea 999 a experimentului în curs.

În anexa A 4.3 este prezentat un exemplu pentru situația când acest parametru este incorect și respectiv corect calibrat

În cazul spectroscopiei RUM RMN a sistemelor solide este des întâlnită situația în care timpul de relaxare (T_1) este lung spre foarte lung (exemplu zeci sau sute de secunde). În aceste condiții și datorită necesității unui număr ridicat de repetiție care conduc la obținerea unui raport semnal zgomot suficient de ridicat pentru spectroscopia de înaltă rezoluție, optimizarea pentru lungimea pulsurilor RF de **90°** și **180°** se face cu un compus de referință. Acesta este, de obicei, în stare de agregare lichidă și are timpul de relaxare mult mai scurt.

Spre deosebire de parametrul **D1** care variază de la un sistem investigat la altul (acesta depinde de timpul de relaxare spin- rețea T_1), parametrul **P1** (lungimea pulsului) depinde în principal de caracteristicile constructive ale sondei de analiză[51] și astfel se pot face optimizările utilizând compuși standardizați. În cazul parametrului **P1** este necesară determinarea timpilor caracteristici pentru a poziționa magnetizarea netă în plan transversal și/sau în plan longitudinal (−Z)[52], adică așa numitele pulsuri $\frac{\pi}{2}$ și π (figura 4.3). În

[51] Și de factorul de calitate al bobinei circuitului RF al sondei de analiză, care depinde de factorul de umplere, deci de volumul și conținutul CPP și al sistemului supus investigării care se regăsește în interiorul acestuia din urmă.

[52] Relativ la axa verticală [−Z, Z] care coincide cu direcția câmpului magnetic aplicat.

figura 4.4 este prezentat rezultatul procesului de optimizare pentru parametrul **P1**. Este necesar ca procesul de optimizare să se întindă pe un interval de timp care să cuprindă atât maximul asociat pulsului $\frac{\pi}{2}$ cât și valoarea de zero pentru π.

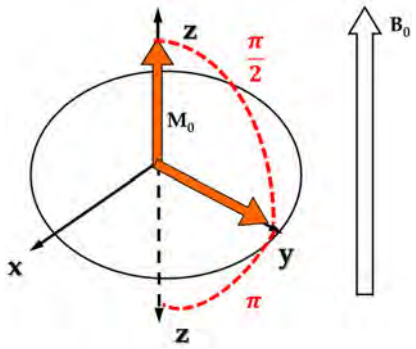


Figura 4.3. Spectrul Evoluția magnetizării nete într-un sistem de coordinate cartezian sub acțiunea unui puls RF de 90° [1].

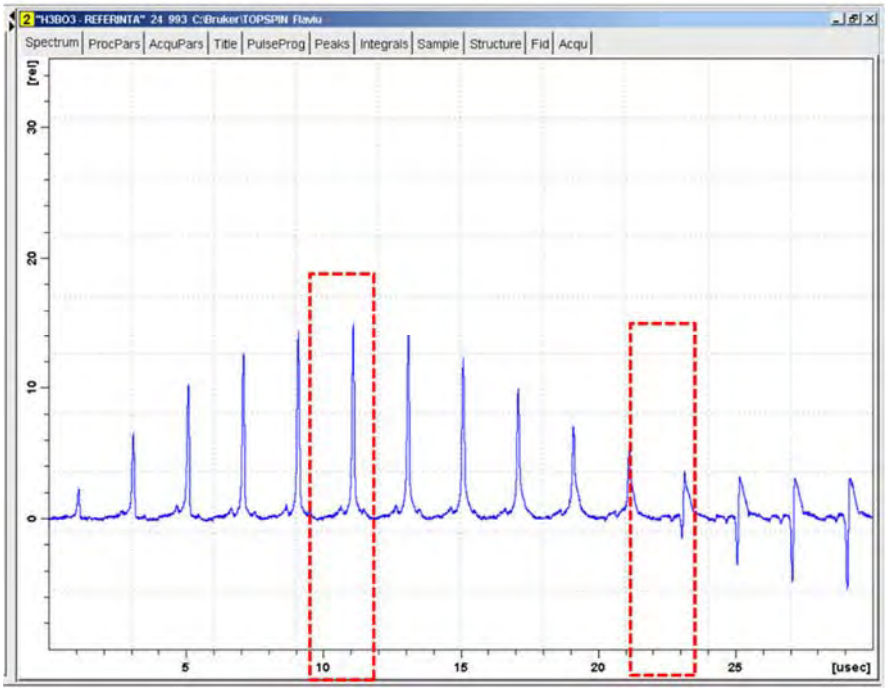


Figura 4.4. Optimizare pentru lungimea pulsului (P1). Se observă forma de sinusoidă pe care trebuie sa o aibă rezultatul procesului de optimizare.

Pentru identificarea cu exactitate a timpului necesar plasării magnetizării în planul transversal, este nevoie să se determine cu exactitate timpul necesar pentru o rotație completă (2π) urmând ca această valoare să fie împărțită la 4. Dacă valoarea astfel rezultată este mult diferită față de valoarea observată direct pentru unghiul $\pi/2$, înseamnă că

valoarea timpului de repetiție care a fost utilizat pentru optimizarea parametrului **P1** a fost mult prea scurtă în raport cu timpul T_1.

Pentru investigarea izotopilor ^{1}H, ^{13}C și ^{29}Si în sistemele aflate în stare de agregare solidă, lichidă, gazoasă sau supercritică, standardul pentru deplasarea chimică este compusul lichid tetrametilsilan (*TMS*) care are formula chimică $Si(CH_3)_4$ [2]. Plecând de la acest standard lichid (0 ppm pentru ^{1}H, ^{13}C și ^{29}Si) se pot utiliza, ca și standarde indirecte, și alți compuși chimici aflați în stare solidă. Adamantanul este unul dintre aceștia. Pe lângă această utilizare ca standard indirect, compusul este utilizat pentru determinarea lungimii pulsului RF necesară pentru a plasa magnetizarea netă în planul XOY (vezi figura 4.3), deci pentru calibrarea pulsului $\frac{\pi}{2}$.

În continuare vor fi prezentate condițiile experimentale practice pentru determinarea pulsurilor $\frac{\pi}{2}$ pentru câteva specii nucleare uzuale, bazate pe standardul TMS.

2.1. Pulsul de 90° pentru ^{1}H

PROTOCOL (Secvența de puls)		**zg0**		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0[53] indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		**F1:**	^{1}H	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		**P1**		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	4k	NS	4
	DS	0	SWH	16K
	AQ	0,128 sec	RG	16[54]
	DE	4,79	D1	5 sec
	PL1	6 dB		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	4k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	4	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

[53] Detecție de fază de tip cuadratură.

[54] Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

La sfârşitul optimizării se recomandă reluarea procesului între limite mai mici (în jurul valorii de timp a maximului) cu valoare incremental mai mică (ex. 0.2 μs).

2.2. Pulsul de 90° pentru ^{13}C

PROTOCOL (Secvența de puls)		**zg0**		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0[55] indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		**F1:**	^{13}C	
		F2:	^{1}H	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		**P1**		
	Start	1 μs	Increment	2 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	4k	NS	4
	DS	0	SWH	16K
	AQ	0,128 sec	RG	16[56]
	DE	6,5	D1	60 sec
	PL1	3 dB	PL12	9.07 dB
	CPDPRG1	tppm15	PCPD2	18.5 μs
	O2	val. mijloc ^{1}H		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	4k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	4	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

[55] Detecție de fază de tip cuadratură.

[56] Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

2.3. Pulsul de 90° pentru ^{29}Si

PROTOCOL (Secventa de puls)		**zg0**		
	detalii	secvenţa 1D care utilizează faza 0[57] indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAŢIE CANALE RF		**F1:**	^{29}Si	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		**P1**		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIŢIE				
	TD	16k	NS	1200
	DS	0	SWH	149253
	AQ	0,05 sec	RG	16k[58]
	DE	4,79	D1	1 sec
	PL1	0 dB		
PARAMETRII DE PROCESARE				
	SI	8k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	2	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

2.4. Pulsul de 90° pentru ^{11}B

Pentru izotopul activ RMN al borului (^{11}B – spin $I = \frac{3}{2}$) ca și standard este acceptat BF_3Et_2O [2]. Alternativ se poate folosi ca și standard indirect solutia de H_3BO_3 (ca și 1,1 ppm) sau compusul solid $NaBH_4$.

[57] Detecţie de fază de tip cuadratură.

[58] Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

PROTOCOL (Secvența de puls)		**zg0**		
	detalii	secvența 1D care utilizează faza 0[59] indiferent de unghiul la care este rotită magnetizarea		
CONFIGURAȚIE CANALE RF		**F1:**	^{11}B	
		F2:	off	
PARAMETRII DE OPTIMIZAT		**P1**		
	Start	1 μs	Increment	1 μs
PARAMETRII DE ACHIZIȚIE				
	TD	16k	NS	512
	DS	0	SWH	149253
	AQ	0,054 sec	RG	512[60]
	DE	4,79	D1	1 sec
	PL1	3 dB		
PARAMETRII DE PROCESAR				
	SI	8k	PARAMOD	1D
	WDW	EM	PH mod	quad
	LB	2	ME	no
	FT mod	fqc	PKNL	TRUE
	Baseline corr.	ABS		

3. *Determinarea puterii de Radiofrecvență (RF)*

Puterea de radiofrecvență (RF) este o altă modalitate de a descrie câmpul magnetic B_1, generat pentru perioade extrem de scurte de timp (micro secunde), care împreună cu câmpul magnetic aplicat (B_0) duc la obținerea unui câmp magnetic efectiv B_{efectiv} care acționează asupra momentelor magnetice (figura 4.5).

[59] Detecție de fază în cuadratură.

[60] Trebuie să corespundă valorii de intrare ADC (Analog Digital Converter).

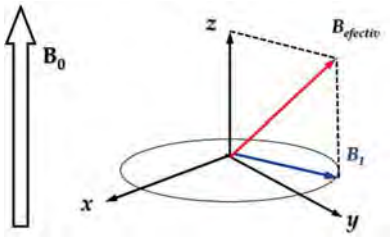


Figura 4.5. Câmpul magnetic efectiv care acționează asupra magnetizării nete este rezultatul câmpului magnetic aplicat și al celui generat de pulsurile RF.

Puterea câmpului de radiofrecvență depinde de construcția sondei de analiză RUM RMN. Puterea câmpului RF (ω_{RF}) este descrisă de următoarea formulă [3]:

$$\frac{\omega_{\mathrm{RF}}}{2\pi} = \frac{1}{2\,t_{180}}\ (\mathrm{Hz}),$$

unde t_{180} este timpul necesar pentru a inversa magnetizarea netă din lungul axei Z cu 180° (adică orientate în direcția $-Z$) (figura 4.6).

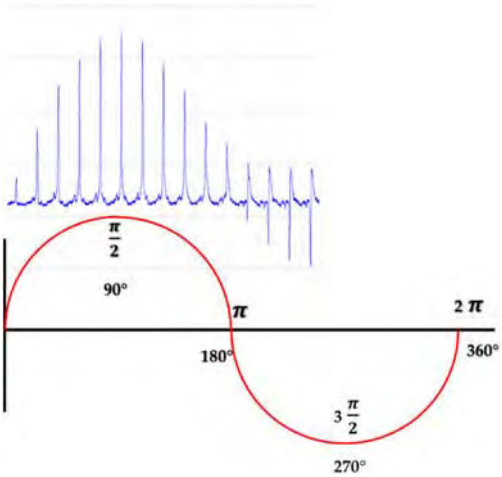


Figura 4.6. Evoluția magnetizării nete sub influența câmpului B_{efectiv}, rezultat al câmpurilor B_0 (aplicat) și B_1 generat de pulsul RF. Timpul necesar pentru o rotație completă depinzând de puterea amplificatorului și al canalului RF care se termină cu sonda de analiză

Astfel, în cazul experimentului de optimizare a lungimii pulsului pentru ^{1}H (figura 4.4.) care s-a făcut cu o atenuare de 3 dB și unde am identificat un timp de 22,5 μs necesar pentru a inversa cu 180° magnetizarea netă, puterea câmpului de radiofrecvență este:

$$\frac{\omega_{\mathrm{RF}}}{2\pi} = \frac{1}{2 \times 22{,}5 \times 10^{-6}} = 22{,}2\ \mathrm{kHz}$$

$$\omega_{\mathrm{RF}} = 2\pi \times 22{,}2\ k\mathrm{Hz}$$

$$\omega_{\mathrm{RF}} = 139{,}416 \text{ kHz}.$$

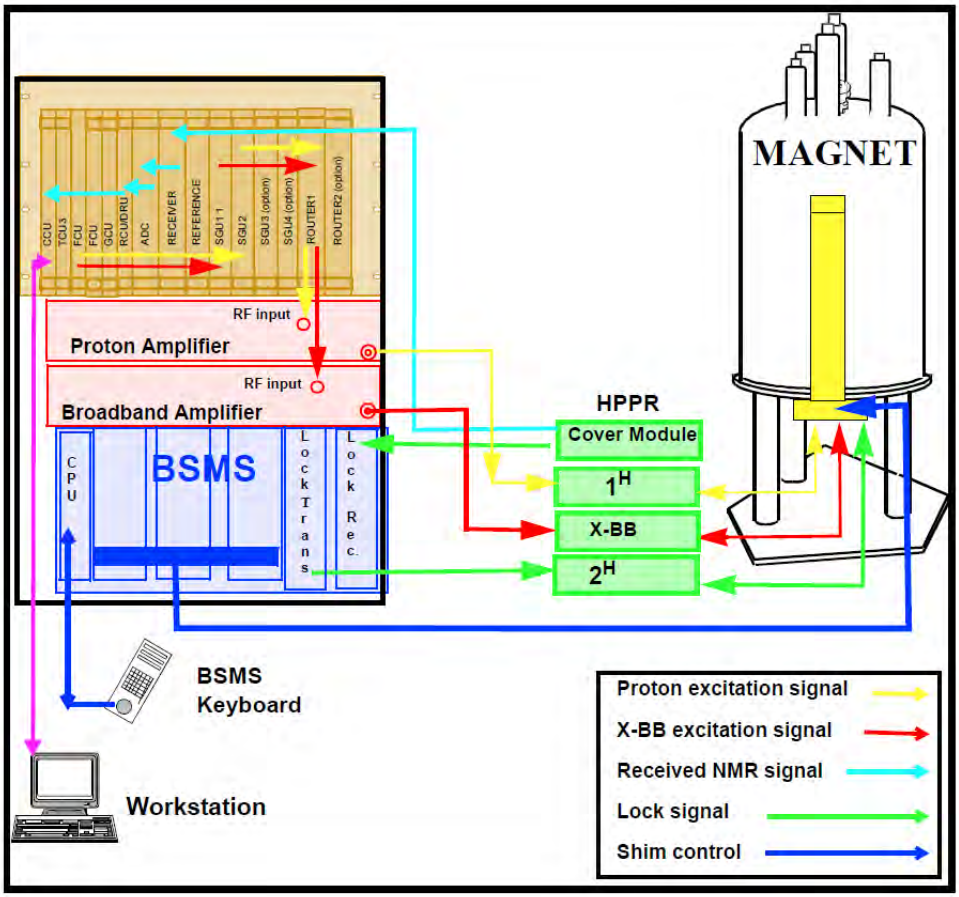
Bibilografie

1. R.V.F. Turcu; Polycrystalline Materials study by Nuclear Magnetic Resonance, „Babes-Bolyai" University, 2007
2. R.K. Harris, E.D. Bekers, S.M. Cabral de Mmenezes, P. Granger, R.E. Hoffman, K.W. Zilm; Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 1, pp. 59–84, 2008;
3. Melinda J. Duer; Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications; John Wiley & Sons, 2002.

Anexe

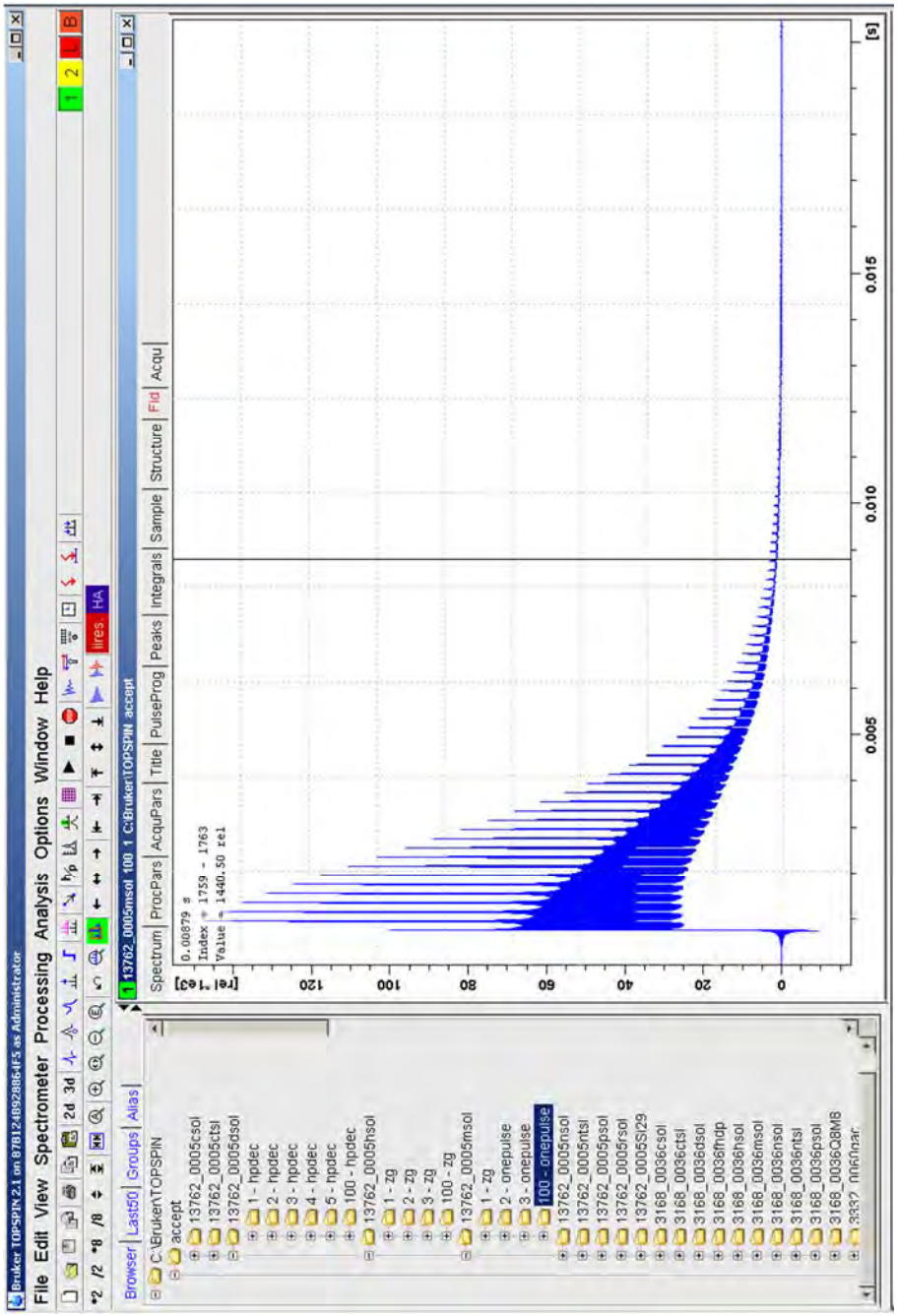
Anexa 2.1. Consola spectrometrului RMN Bruker Avance III, 14,1 Tesla (600 MHz) echipament aflat în dotarea Centrului Naţional de Rezonanţă Magnetică (CNRM) - Universitatea „Babeş-Bolyai", dedicat investigării sistemelor solide: caracteristici tehnice, vedere de ansamblu şi prezentare schematică a canalelor semnalelor RF.

CARACTERISTICI TEHNICE		
TIP	Avance III	Mono Bay
NUMĂR DE CANALE RF	2	
SISTEM DE ACHIZIŢIE	1	AQS/3
COMUNICARE	1	IPSO
NUMĂR DE CANAL FIXE	1	^{1}H
	Frecvenţa	200 – 600 MHz
	Amplificator	BLAH 300 E
	Putere	300 W
NUMĂR DE CANALE VARIABILE	1	X (Broad Band)
	Frecvenţa	6 – 365 MHz
	Amplificator	BLAX 500 E
	Putere	500 W
NUMĂR DE CANALE DE REFERINŢĂ	1	
SISTEMUL DE MANAGEMENT AL MAGNETULUI	1	BSMS/2

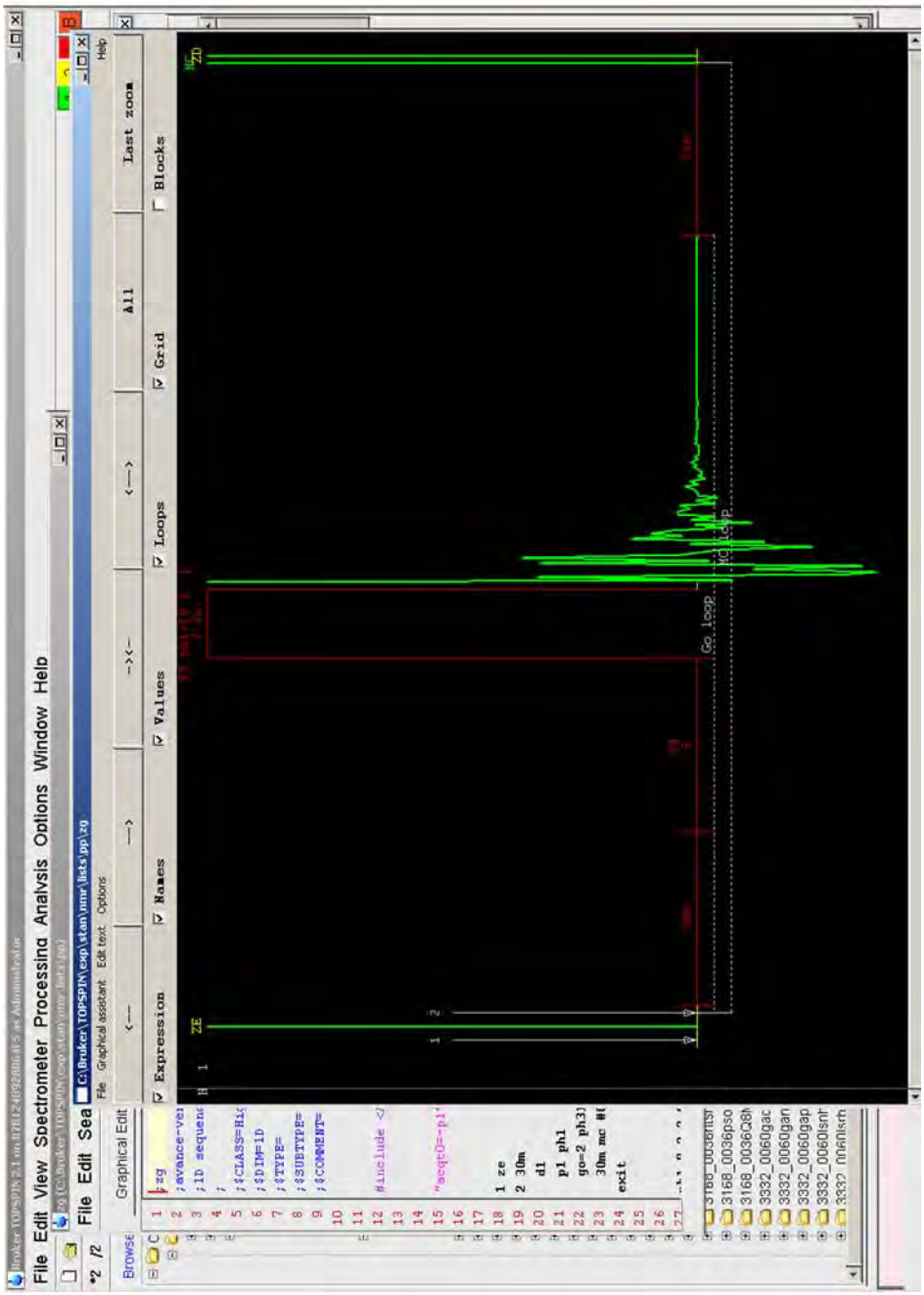


[1] Bruker Coroporation, NMR Hardware Users Guide, version 001, http://www.pascal-man.com/pulseprogram/avance/AVANCE-nmr_hardware.pdf

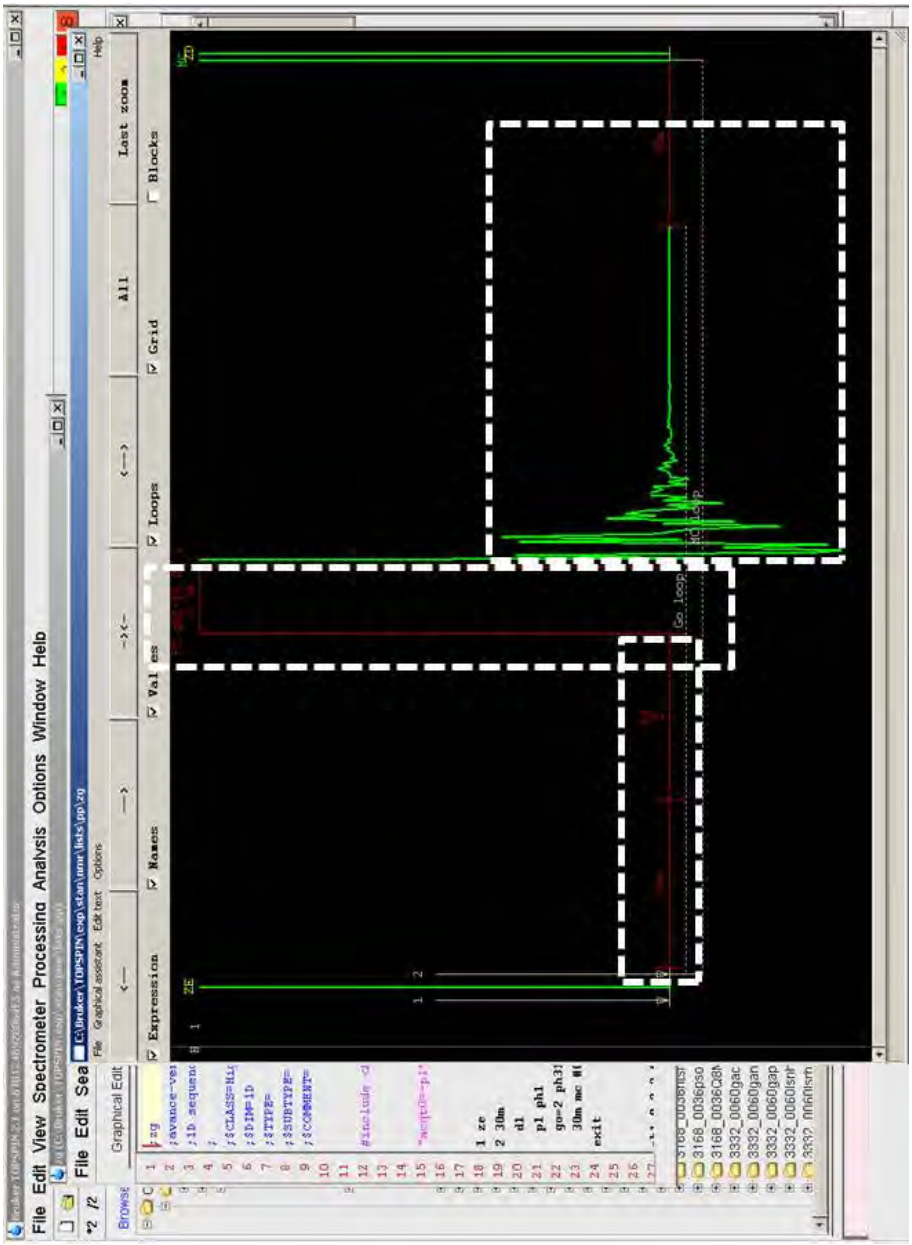
Anexa 3.1. Stabilitatea mecanică a ansamblului stator şi construcţia dispozitivului de ajustare a acestuia din urmă fac posibilă alinierea cu precizie de secunde a unghiului magic şi obţinerea unor semnale pentru mai mult de 0,12 milisecunde.



Anexa 3.2. Reprezentarea schematică şi parametrii de achiziţie a unui protocol cu un singur puls RF.

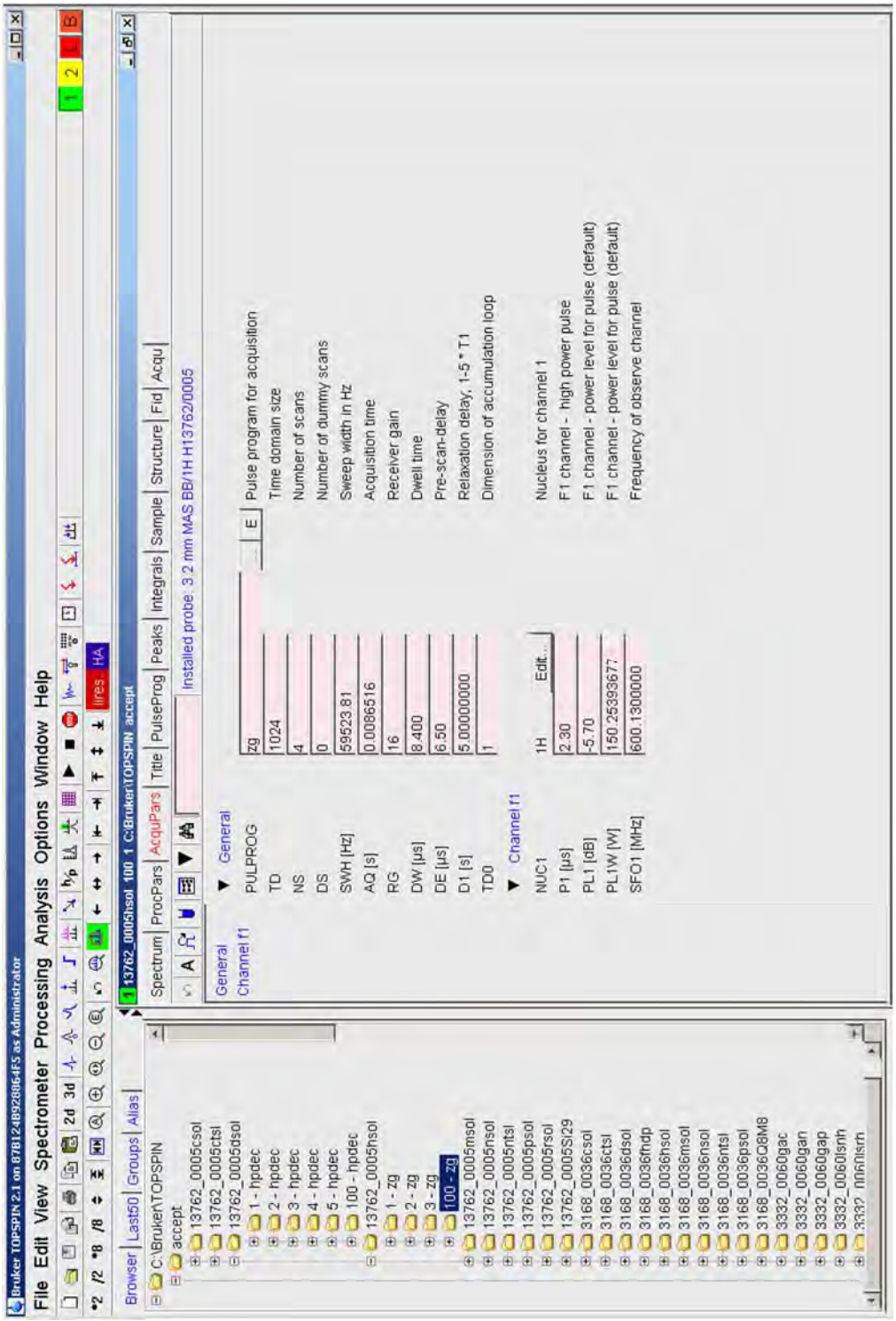


În acest caz, canalul activ este cel fix (sau H), frecvenţa de rezonanţă fiind calibrată pentru iradierea şi înregistrarea spectrului ^{1}H.

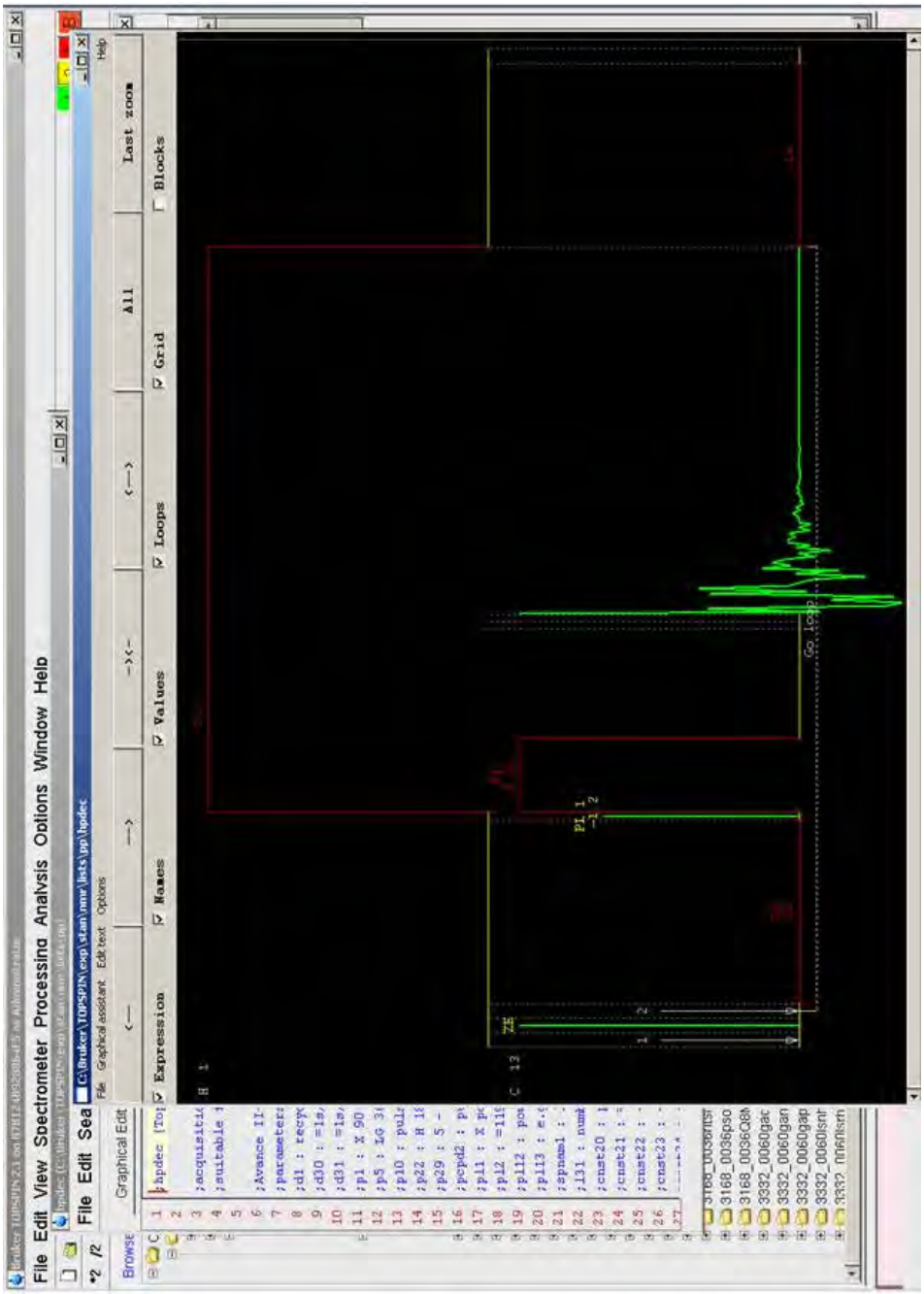


În prezentarea schematică anterioară se observă cele trei zone distincte ale protocolului cu un singur puls şi fără decuplare (nume de cod Bruker – **ZG**) şi anume (de la stânga la dreapta):

- zona de preparare
- zona pulsului RF
- zona de achiziţie a evoluţiei libere a magnetizării

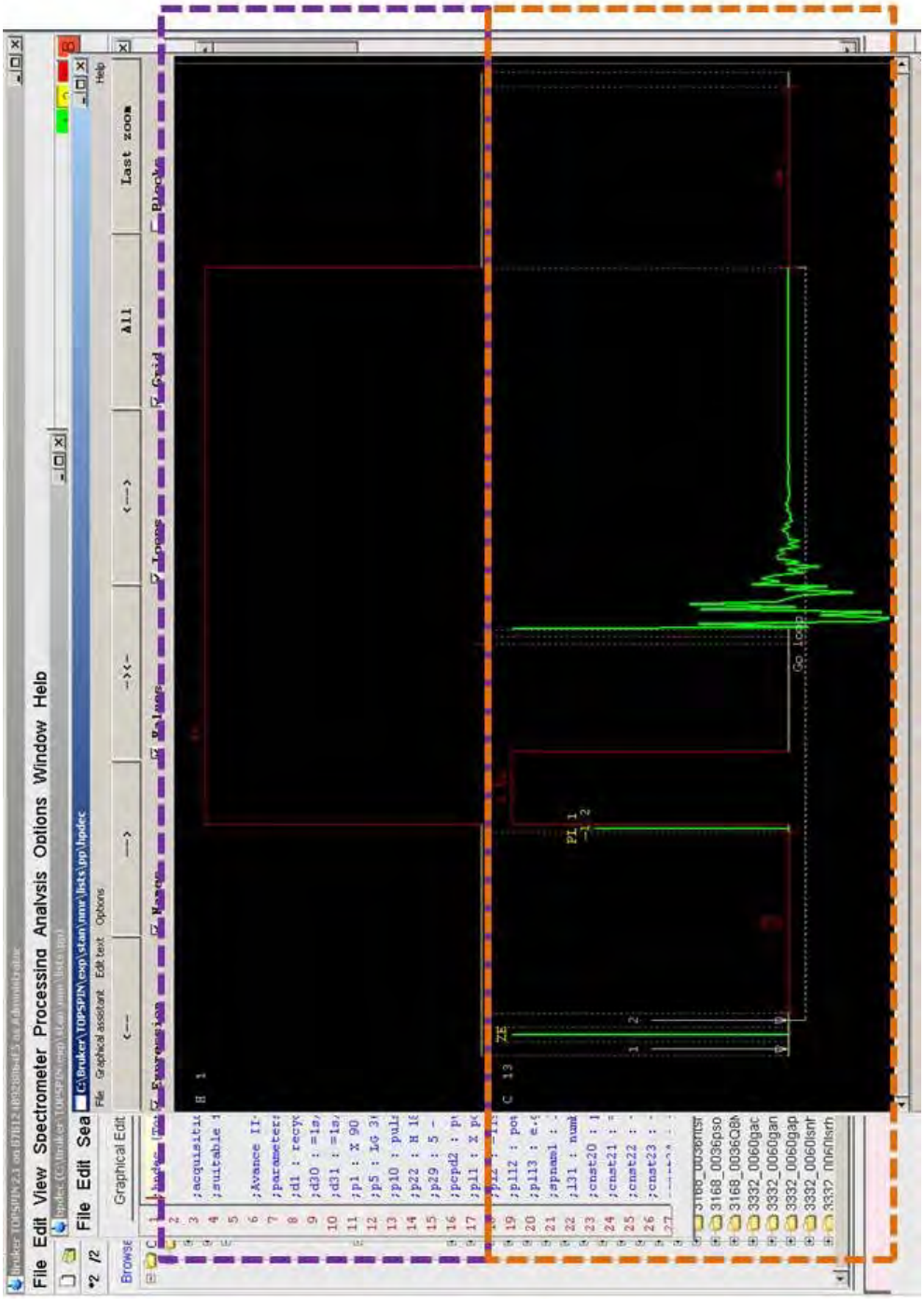

Bruker TOPSPIN 2.1 on 87B124B926864F5 as Administrator
File Edit View Spectrometer Processing Analysis Options Window Help
Browser Last50 Groups Alias
C:\Bruker\TOPSPIN
accept
13762_0005csol
13762_0005ctsl
13762_0005dsol
1 - hpdec
2 - hpdec
3 - hpdec
4 - hpdec
5 - hpdec
100 - hpdec
13762_0005hsol
1 - zg
2 - zg
3 - zg
100 - zg
13762_0005msol
13762_0005nsol
13762_0005ntsl
13762_0005psol
13762_0005rsol
13762_0005Sl29
3168_0036csol
3168_0036ctsl
3168_0036dsol
3168_0036psol
3168_0036hdp
3168_0036hsol
3168_0036msol
3168_0036nsol
3168_0036ntsl
3168_0036Q8M8
3332_0060gac
3332_0060gan
3332_0060gap
3332_0060lsnh
3332_0060lsrh
1 13762_0005hsol 100 1 C:\Bruker\TOPSPIN accept
Spectrum ProcPars AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005
General
Channel f1
General
PULPROG zg Pulse program for acquisition
TD 1024 Time domain size
NS 4 Number of scans
DS 0 Number of dummy scans
SWH [Hz] 59523.81 Sweep width in Hz
AQ [s] 0.0086516 Acquisition time
RG 16 Receiver gain
DW [µs] 8.400 Dwell time
DE [µs] 6.50 Pre-scan-delay
D1 [s] 5.00000000 Relaxation delay; 1-5 * T1
TD0 1 Dimension of accumulation loop
Channel f1
NUC1 1H Edit... Nucleus for channel 1
P1 [µs] 2.30 F1 channel - high power pulse
PL1 [dB] -5.70 F1 channel - power level for pulse (default)
PL1W [W] 150.25393677 F1 channel - power level for pulse (default)
SFO1 [MHz] 600.1300000 Frequency of observe channel

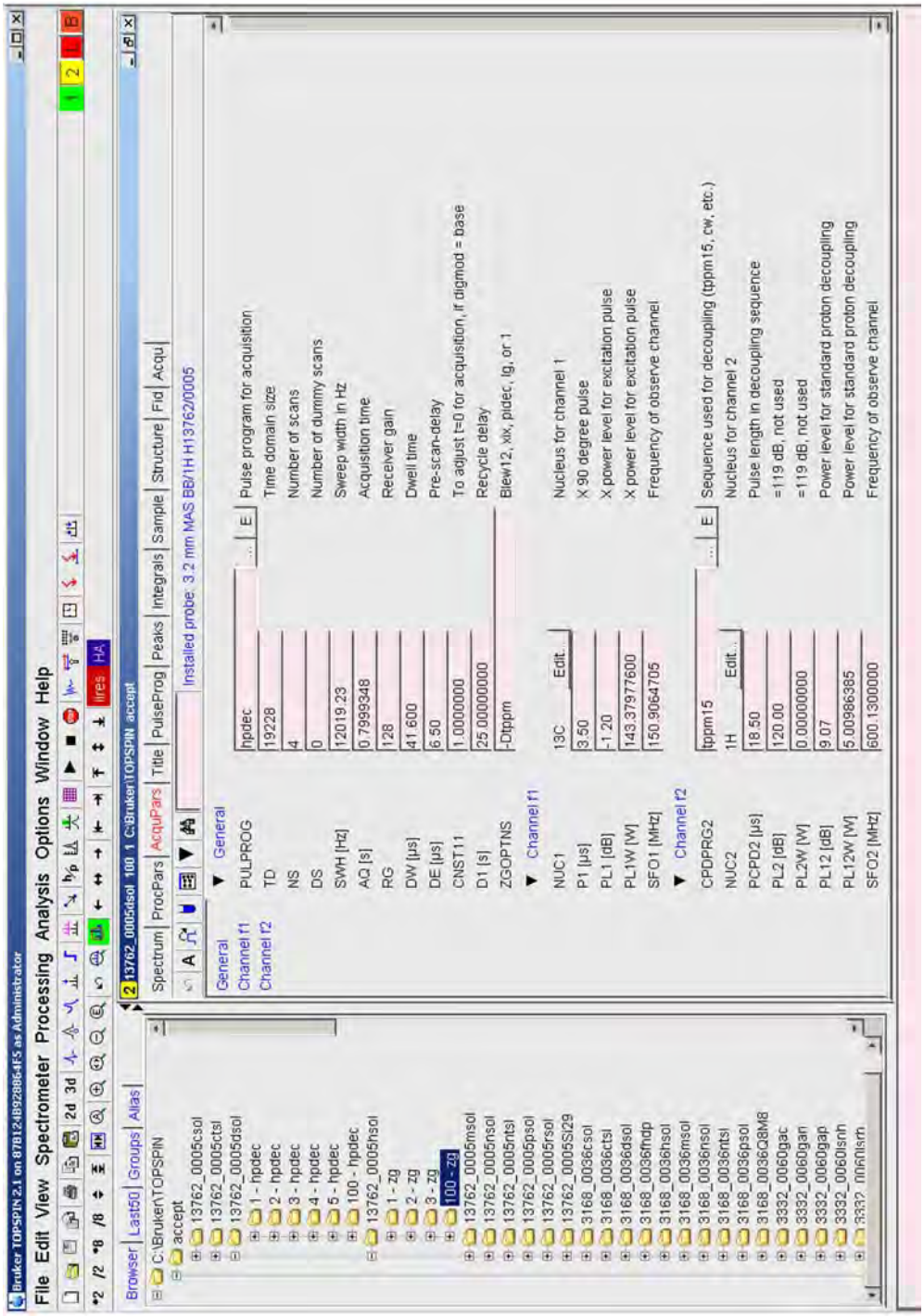
Anexa 3.3. Reprezentarea schematică şi parametrii de achiziţie a unui protocol cu un singur puls RF şi decuplare.



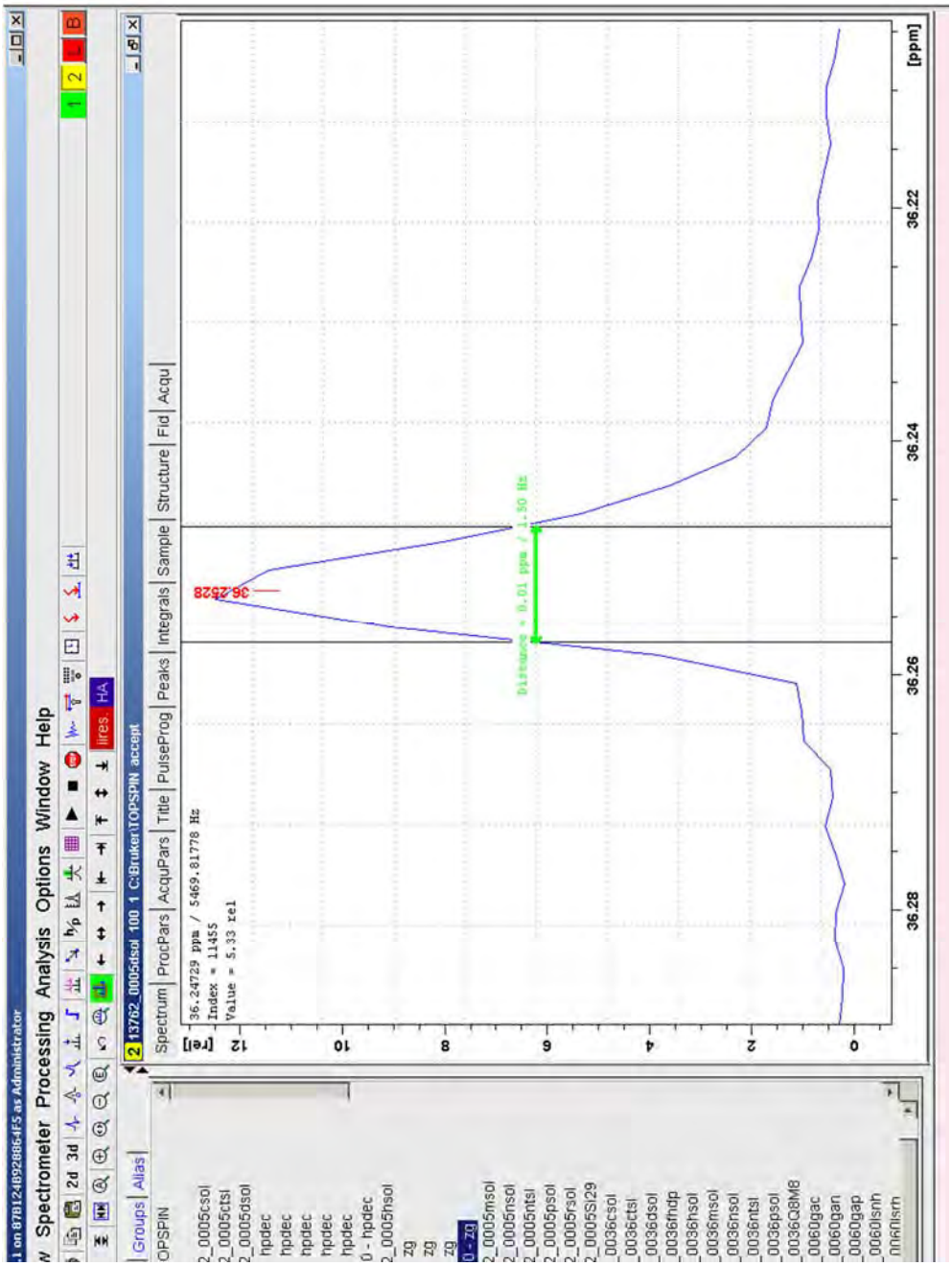
În acest caz, canalul active este cel variabil (sau X), frecvenţa de rezonanţă fiind calibrate pentru iradierea şi înregistrarea spectrului ^{1}H.

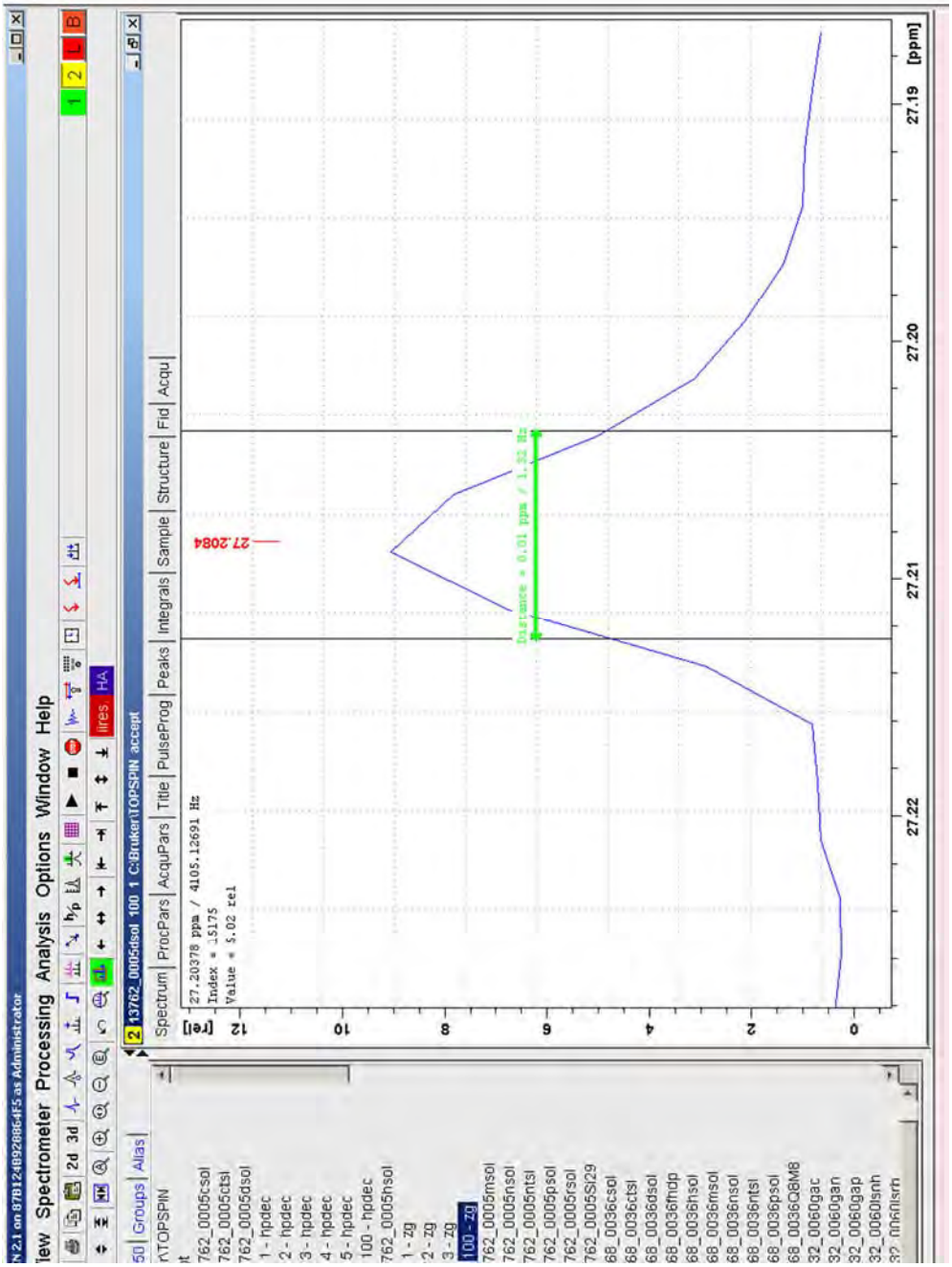
În imaginea următoare sunt delimitate cele două zone distincte ale canalelor RF dedicate investigării (partea de jos) şi decuplării (partea de sus).




Bruker TOPSPIN 2.1 on 87B124B92B8C4F5 as Administrator
File Edit View Spectrometer Processing Analysis Options Window Help
Browser Last50 Groups Alias
C:\Bruker\TOPSPIN
accept
13762_0005csol
13762_0005ctsl
13762_0005dsol
1 - hpdec
2 - hpdec
3 - hpdec
4 - hpdec
5 - hpdec
100 - hpdec
13762_0005hsol
1 - zg
2 - zg
3 - zg
100 - zg
13762_0005msol
13762_0005nsol
13762_0005ntsl
13762_0005psol
13762_0005rsol
13762_0005Sl29
3168_0036csol
3168_0036ctsl
3168_0036dsol
3168_0036fndp
3168_0036hsol
3168_0036msol
3168_0036nsol
3168_0036ntsl
3168_0036psol
3168_0036Q8M8
3332_0060gac
3332_0060gan
3332_0060gap
3332_0060lsnh
3332_0060lsnh
13762_0005dsol 100 1 C:\Bruker\TOPSPIN accept
Spectrum ProcPars AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005
General
Channel f1
Channel f2
PULPROG hpdec Pulse program for acquisition
TD 19228 Time domain size
NS 4 Number of scans
DS 0 Number of dummy scans
SWH [Hz] 12019.23 Sweep width in Hz
AQ [s] 0.7999348 Acquisition time
RG 128 Receiver gain
DW [µs] 41.600 Dwell time
DE [µs] 6.50 Pre-scan-delay
CNST11 1.0000000 To adjust t=0 for acquisition, if digmod = base
D1 [s] 25.00000000 Recycle delay
ZGOPTNS -Dtppm Blew12, xix, pidec, lg, or 1
Channel f1
NUC1 13C Edit... Nucleus for channel 1
P1 [µs] 3.50 X 90 degree pulse
PL1 [dB] -1.20 X power level for excitation pulse
PL1W [W] 143.37977600 X power level for excitation pulse
SFO1 [MHz] 150.9064705 Frequency of observe channel
Channel f2
CPDPRG2 tppm15 Sequence used for decoupling (tppm15, cw, etc.)
NUC2 1H Edit... Nucleus for channel 2
PCPD2 [µs] 18.50 Pulse length in decoupling sequence
PL2 [dB] 120.00 =119 dB, not used
PL2W [W] 0.00000000 =119 dB, not used
PL12 [dB] 9.07 Power level for standard proton decoupling
PL12W [W] 5.00986385 Power level for standard proton decoupling
SFO2 [MHz] 600.1300000 Frequency of observe channel

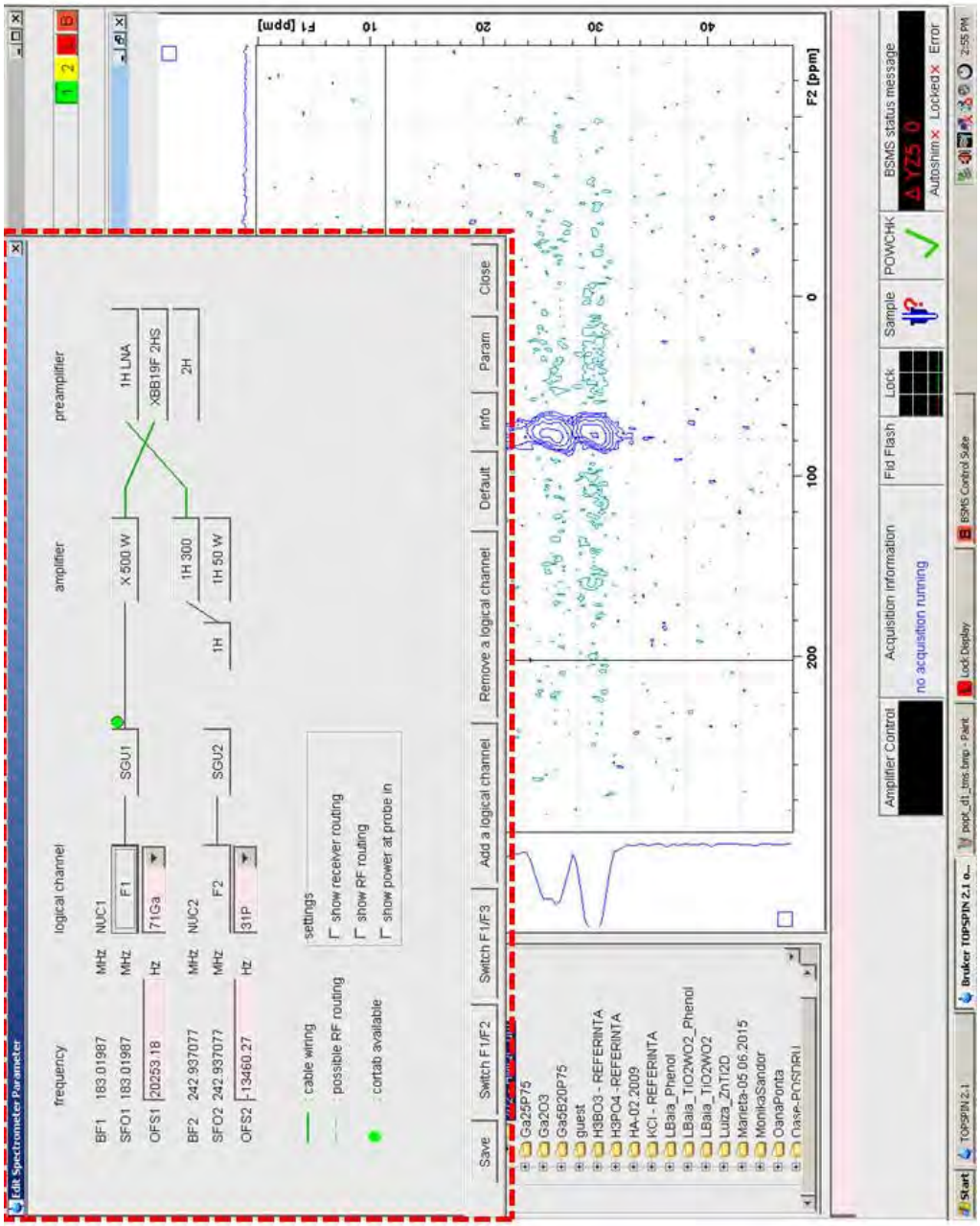
Anexa 3.4. Prezentarea în detaliu a spectrului ^{13}C RUM RMN a compusului Adamantan ($C_{10}H_{16}$) folosit la omogenizarea câmpului magnetic aplicat.

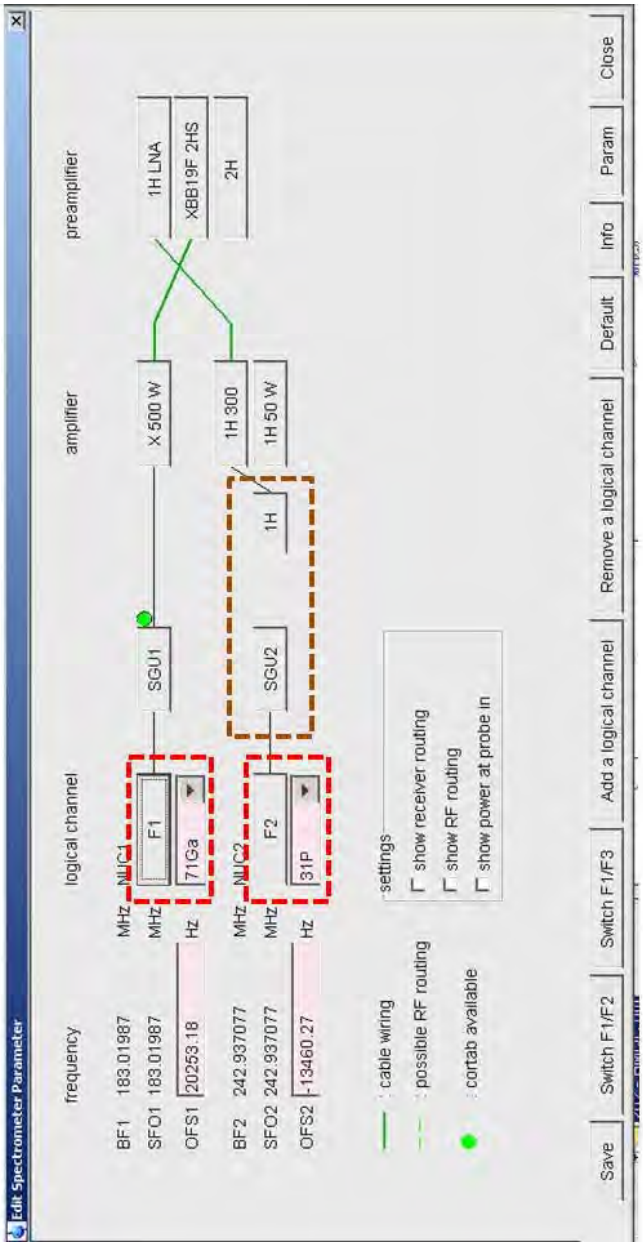




În acest caz se recomandă a nu fi folosit nici un filtru de apodizare (LB = 0 Hz) înainte de aplicarea transformatei Fourier.

Anexa 4.1. Configurarea canalelor RF, secvenţa de puls şi parametrii de achiziţie necesari a fi determinaţi pentru un experiment hetero-nuclear bidimensional.

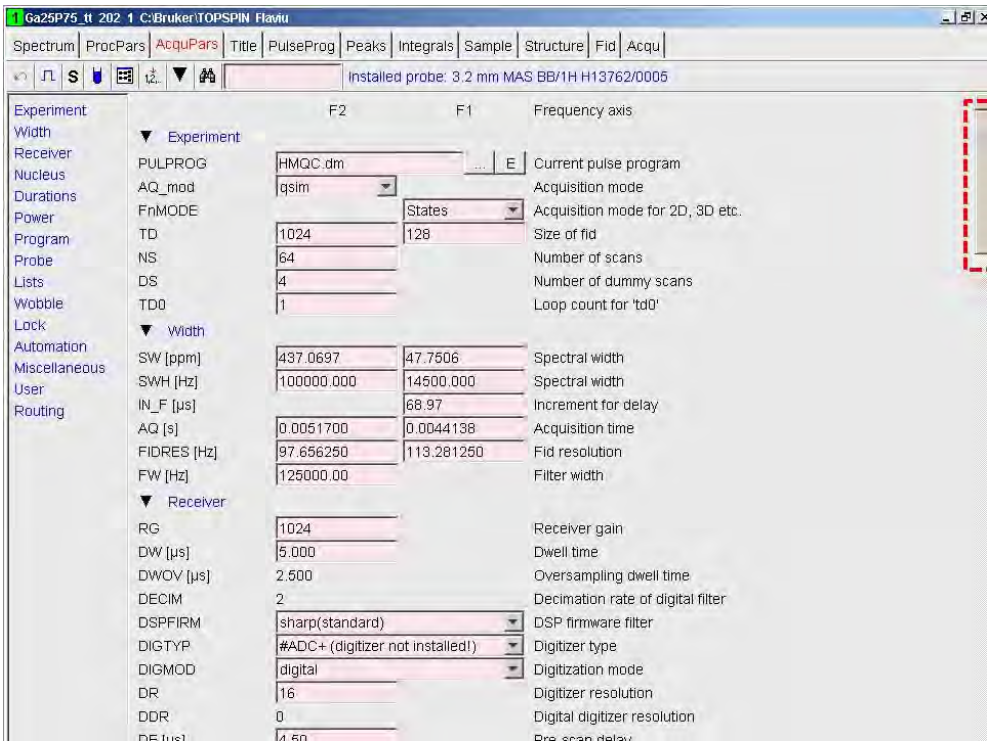


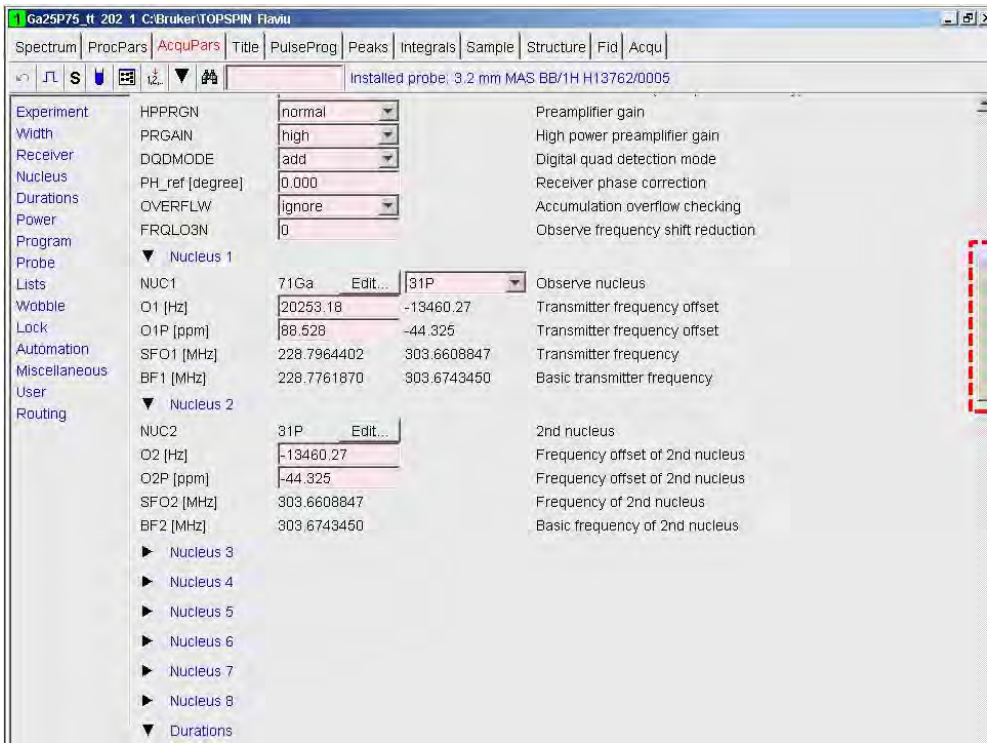


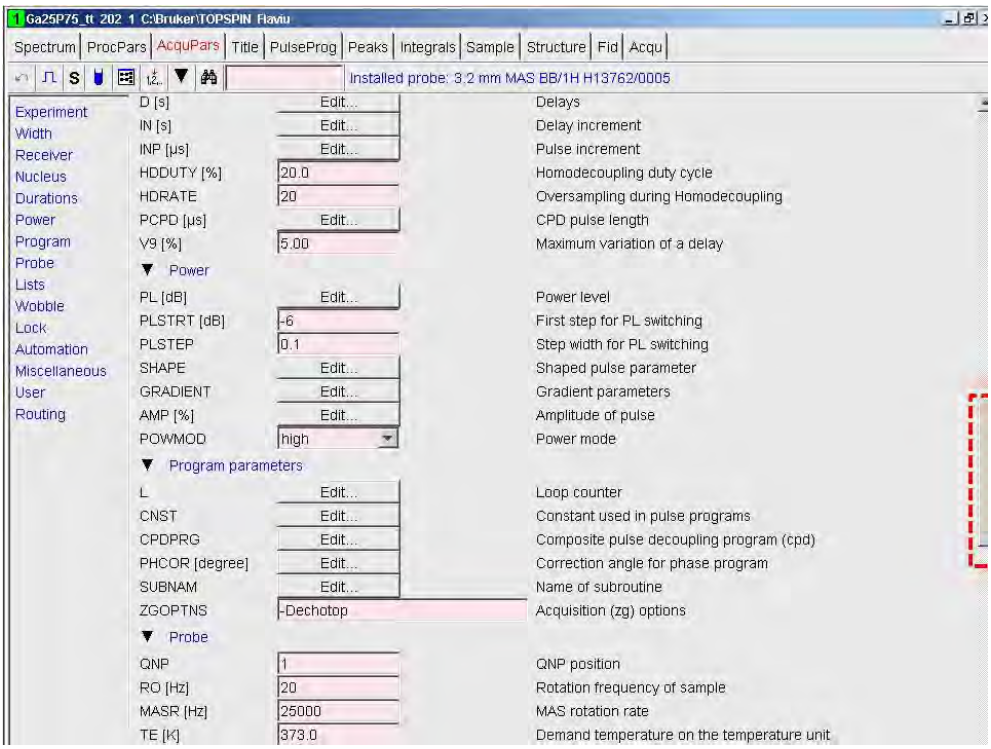
Selectarea izotopilor de investigat şi implicit al frecvenţelor lor de rezonanţă corespunzătoare câmpului magnetic la care are loc analiza se face prin decizia utilizatorului din interfaţa de achiziţie EditSpectrometerParameter din programul TopSpin. Comanda de deschidere a interfeţei menţionate este *„edasp"*.

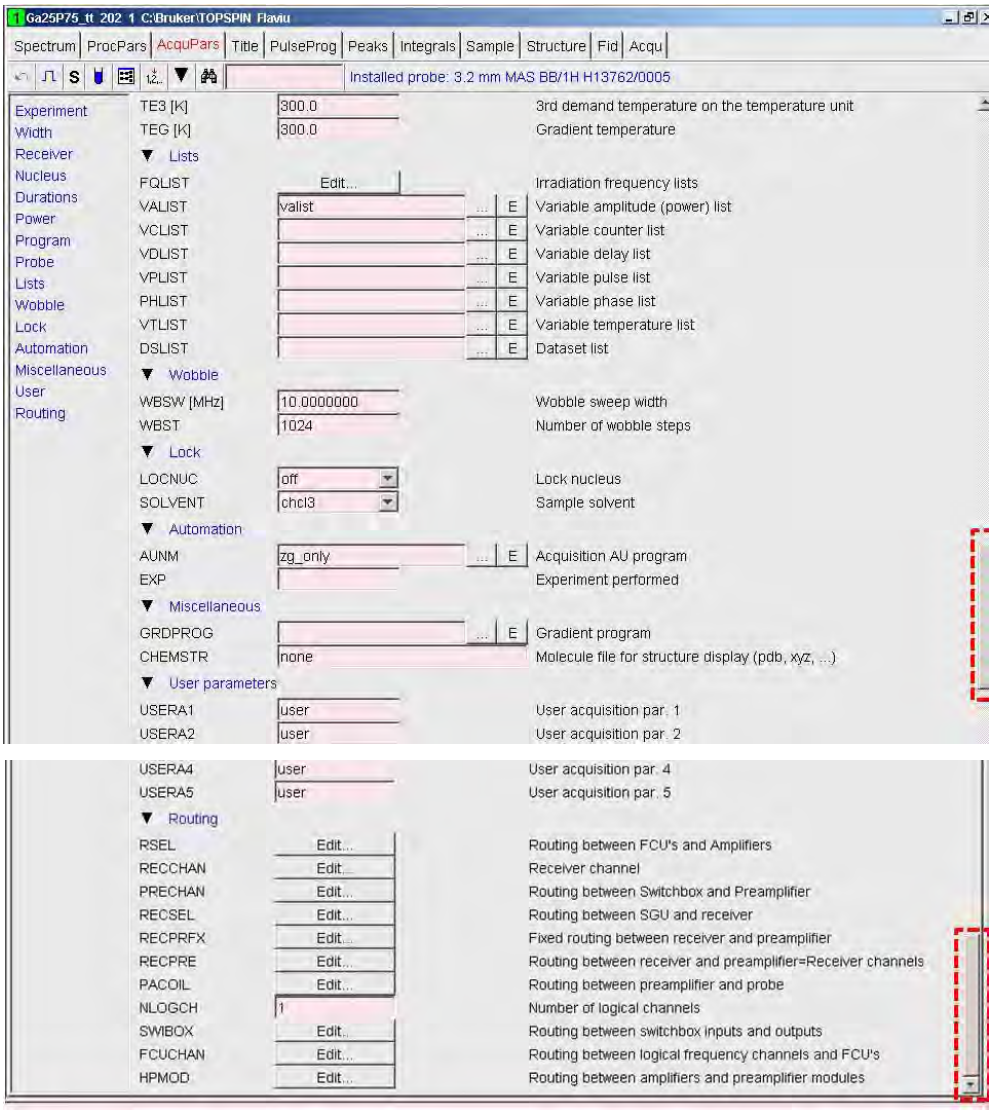
Din acelaşi meniu se configurează (conectarea logică) a componentelor canalelor RF. Utilizând mouse-ul se conectează componentele unui canal fizic cum sunt:

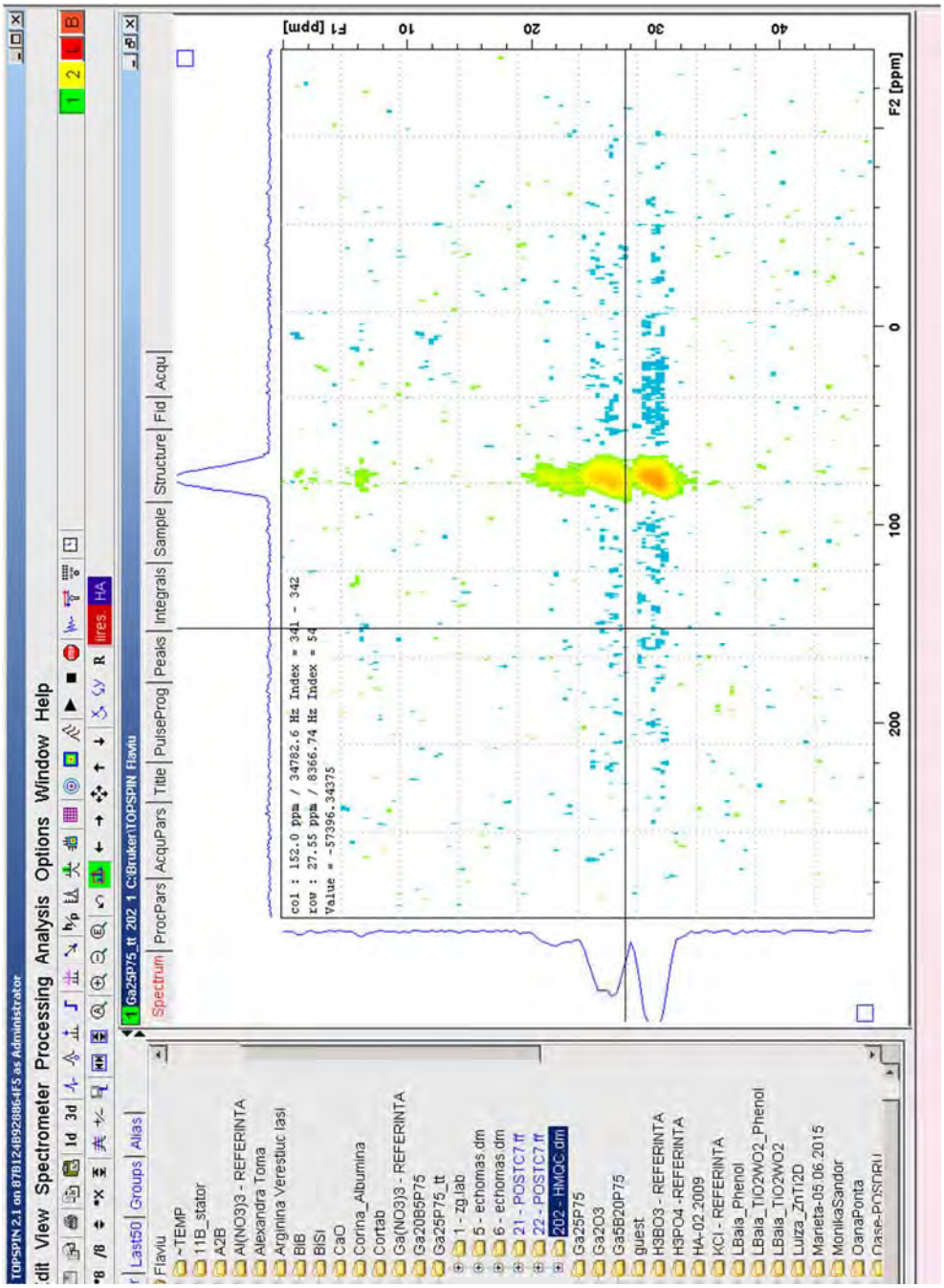
- canalul (ex. F1)
- generatorul semnalului (SGU – Signal Generator Unit)
- amplificatorul
- preamplificatorul

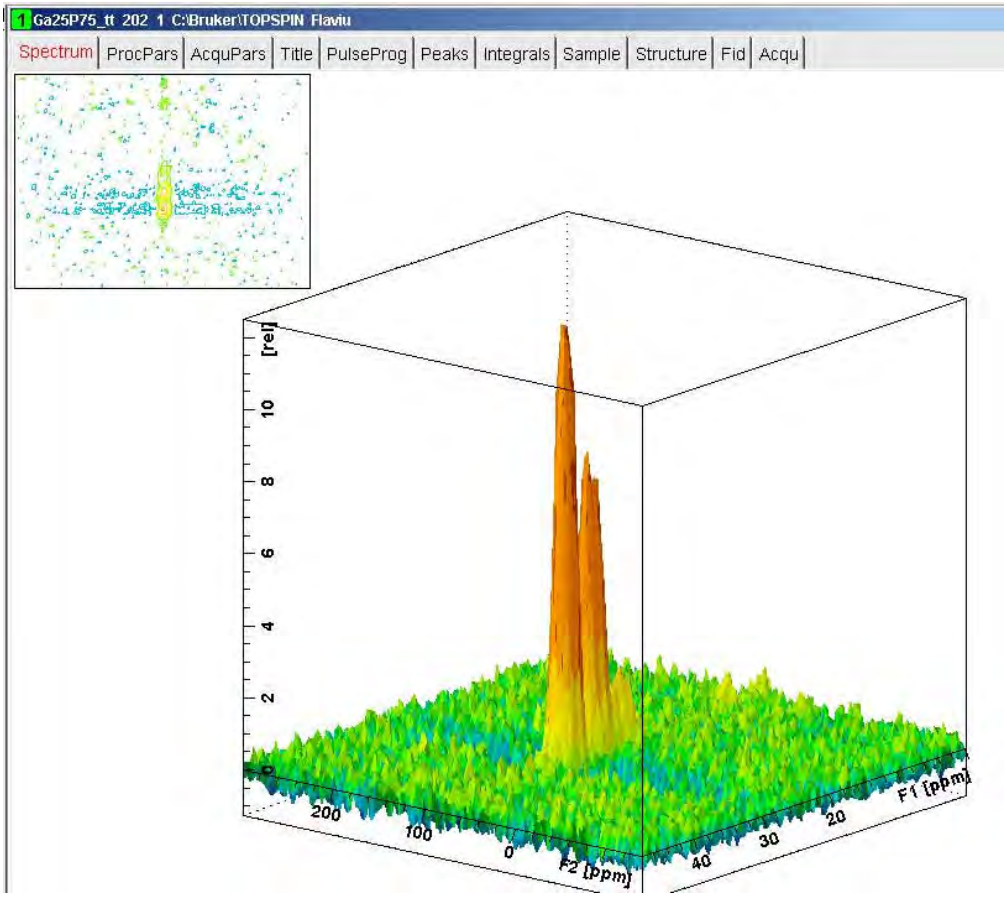



1 Ga25P75_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu
Spectrum | ProcPars | AcquPars | Title | PulseProg | Peaks | Integrals | Sample | Structure | Fid | Acqu
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005
Experiment
Width
Receiver
Nucleus
Durations
Power
Program
Probe
Lists
Wobble
Lock
Automation
Miscellaneous
User
Routing
HPPRGN normal Preamplifier gain
PRGAIN high High power preamplifier gain
DQDMODE add Digital quad detection mode
PH_ref [degree] 0.000 Receiver phase correction
OVERFLW ignore Accumulation overflow checking
FRQLO3N 0 Observe frequency shift reduction
Nucleus 1
NUC1 71Ga Edit... 31P Observe nucleus
O1 [Hz] 20253.18 -13460.27 Transmitter frequency offset
O1P [ppm] 88.528 -44.325 Transmitter frequency offset
SFO1 [MHz] 228.7964402 303.6608847 Transmitter frequency
BF1 [MHz] 228.7761870 303.6743450 Basic transmitter frequency
Nucleus 2
NUC2 31P Edit... 2nd nucleus
O2 [Hz] -13460.27 Frequency offset of 2nd nucleus
O2P [ppm] -44.325 Frequency offset of 2nd nucleus
SFO2 [MHz] 303.6608847 Frequency of 2nd nucleus
BF2 [MHz] 303.6743450 Basic frequency of 2nd nucleus
Nucleus 3
Nucleus 4
Nucleus 5
Nucleus 6
Nucleus 7
Nucleus 8
Durations

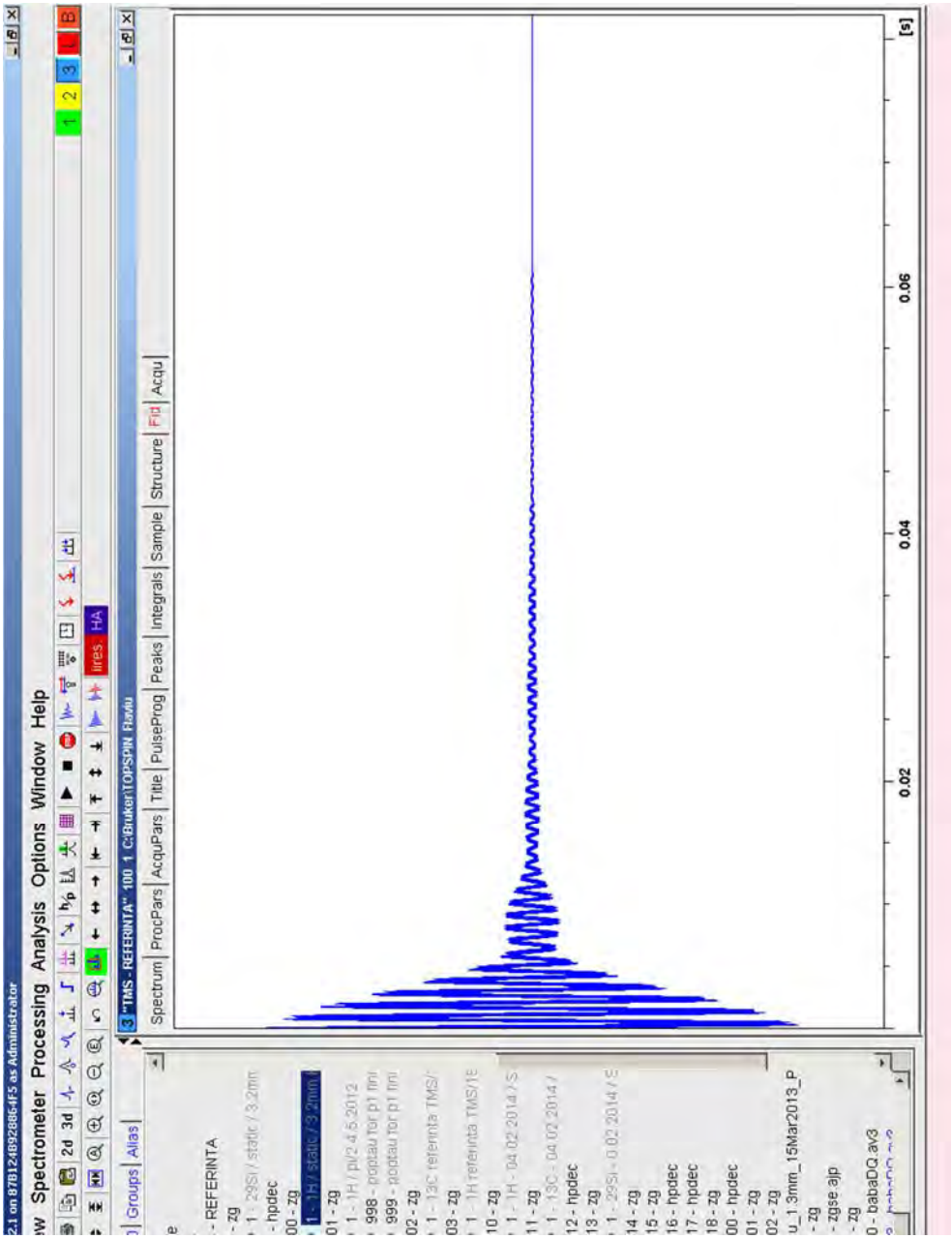

1 Ga25P75_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu
Spectrum | ProcPars | AcquPars | Title | PulseProg | Peaks | Integrals | Sample | Structure | Fid | Acqu
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005
Experiment
Width
Receiver
Nucleus
Durations
Power
Program
Probe
Lists
Wobble
Lock
Automation
Miscellaneous
User
Routing
D [s] Edit... Delays
IN [s] Edit... Delay increment
INP [µs] Edit... Pulse increment
HDDUTY [%] 20.0 Homodecoupling duty cycle
HDRATE 20 Oversampling during Homodecoupling
PCPD [µs] Edit... CPD pulse length
V9 [%] 5.00 Maximum variation of a delay
Power
PL [dB] Edit... Power level
PLSTRT [dB] -6 First step for PL switching
PLSTEP 0.1 Step width for PL switching
SHAPE Edit... Shaped pulse parameter
GRADIENT Edit... Gradient parameters
AMP [%] Edit... Amplitude of pulse
POWMOD high Power mode
Program parameters
L Edit... Loop counter
CNST Edit... Constant used in pulse programs
CPDPRG Edit... Composite pulse decoupling program (cpd)
PHCOR [degree] Edit... Correction angle for phase program
SUBNAM Edit... Name of subroutine
ZGOPTNS -Dechotop Acquisition (zg) options
Probe
QNP 1 QNP position
RO [Hz] 20 Rotation frequency of sample
MASR [Hz] 25000 MAS rotation rate
TE [K] 373.0 Demand temperature on the temperature unit


Ga25P75_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu
Spectrum | ProcPars | AcquPars | Title | PulseProg | Peaks | Integrals | Sample | Structure | Fid | Acqu
Installed probe: 3.2 mm MAS BB/1H H13762/0005
Experiment
Width
Receiver
Nucleus
Durations
Power
Program
Probe
Lists
Wobble
Lock
Automation
Miscellaneous
User
Routing
TE3 [K] 300.0 3rd demand temperature on the temperature unit
TEG [K] 300.0 Gradient temperature
Lists
FQLIST Edit... Irradiation frequency lists
VALIST valist Variable amplitude (power) list
VCLIST Variable counter list
VDLIST Variable delay list
VPLIST Variable pulse list
PHLIST Variable phase list
VTLIST Variable temperature list
DSLIST Dataset list
Wobble
WBSW [MHz] 10.0000000 Wobble sweep width
WBST 1024 Number of wobble steps
Lock
LOCNUC off Lock nucleus
SOLVENT chcl3 Sample solvent
Automation
AUNM zg_only Acquisition AU program
EXP Experiment performed
Miscellaneous
GRDPROG Gradient program
CHEMSTR none Molecule file for structure display (pdb, xyz, ...)
User parameters
USERA1 user User acquisition par. 1
USERA2 user User acquisition par. 2
USERA4 user User acquisition par. 4
USERA5 user User acquisition par. 5
Routing
RSEL Edit... Routing between FCU's and Amplifiers
RECCHAN Edit... Receiver channel
PRECHAN Edit... Routing between Switchbox and Preamplifier
RECSEL Edit... Routing between SGU and receiver
RECPRFX Edit... Fixed routing between receiver and preamplifier
RECPRE Edit... Routing between receiver and preamplifier=Receiver channels
PACOIL Edit... Routing between preamplifier and probe
NLOGCH 1 Number of logical channels
SWIBOX Edit... Routing between switchbox inputs and outputs
FCUCHAN Edit... Routing between logical frequency channels and FCU's
HPMOD Edit... Routing between amplifiers and preamplifier modules

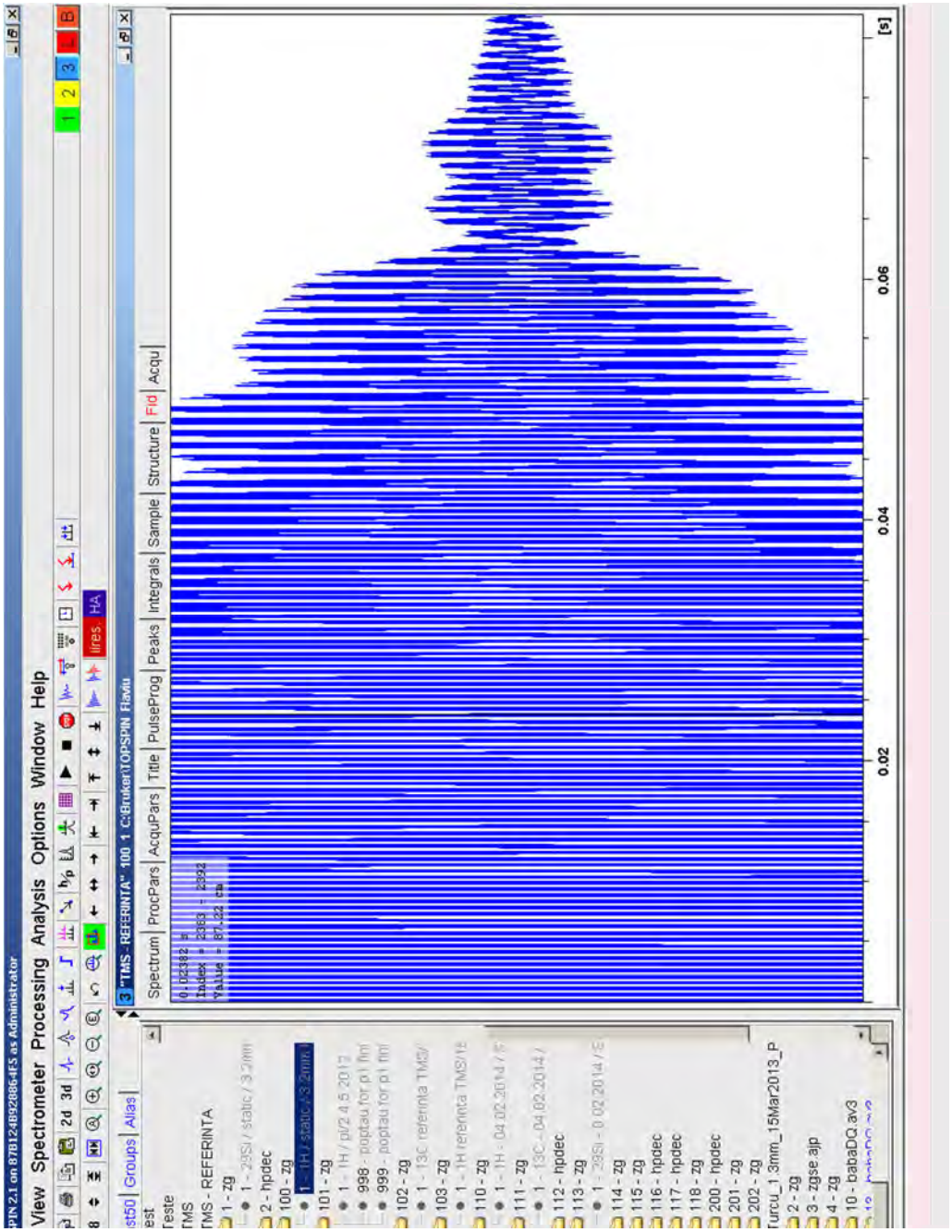

TOPSPIN 2.1 on 87B12-B92886-LF5 as Administrator
Edit View Spectrometer Processing Analysis Options Window Help
Flaviu
~TEMP
11B_stator
A2B
Al(NO3)3 - REFERINTA
Alexandra Toma
Arginina Verestiuc Iasi
BiB
BiSi
CaO
Corina_Albumina
Cortab
Ga(NO3)3 - REFERINTA
Ga2OB5P75
Ga25P75_tt
1 - zg.lab
5 - echomas.dm
6 - echomas.dm
21 - POSTC7.ff
22 - POSTC7.ff
202 - HMQC.dm
Ga25P75
Ga2O3
Ga5B20P75
guest
H3BO3 - REFERINTA
H3PO4 -REFERINTA
HA-02.2009
KCl - REFERINTA
LBaia_Phenol
LBaia_TiO2WO2_Phenol
LBaia_TiO2WO2
Luiza_ZnTi2D
Marieta-05.06.2015
MonikaSandor
OanaPonta
Ga25P75_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu
Spectrum ProcPars AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu
col : 152.0 ppm / 34782.6 Hz Index = 341 - 342
row : 27.55 ppm / 8366.74 Hz Index = 54
Value = -57396.34375
F1 [ppm]
F2 [ppm]


1 Ga25P75_tt 202 1 C:\Bruker\TOPSPIN Flaviu
Spectrum
ProcPars
AcquPars
Title
PulseProg
Peaks
Integrals
Sample
Structure
Fid
Acqu
[rel]
10
8
6
4
2
0
200
100
0
F2 [ppm]
40
30
20
F1 [ppm]

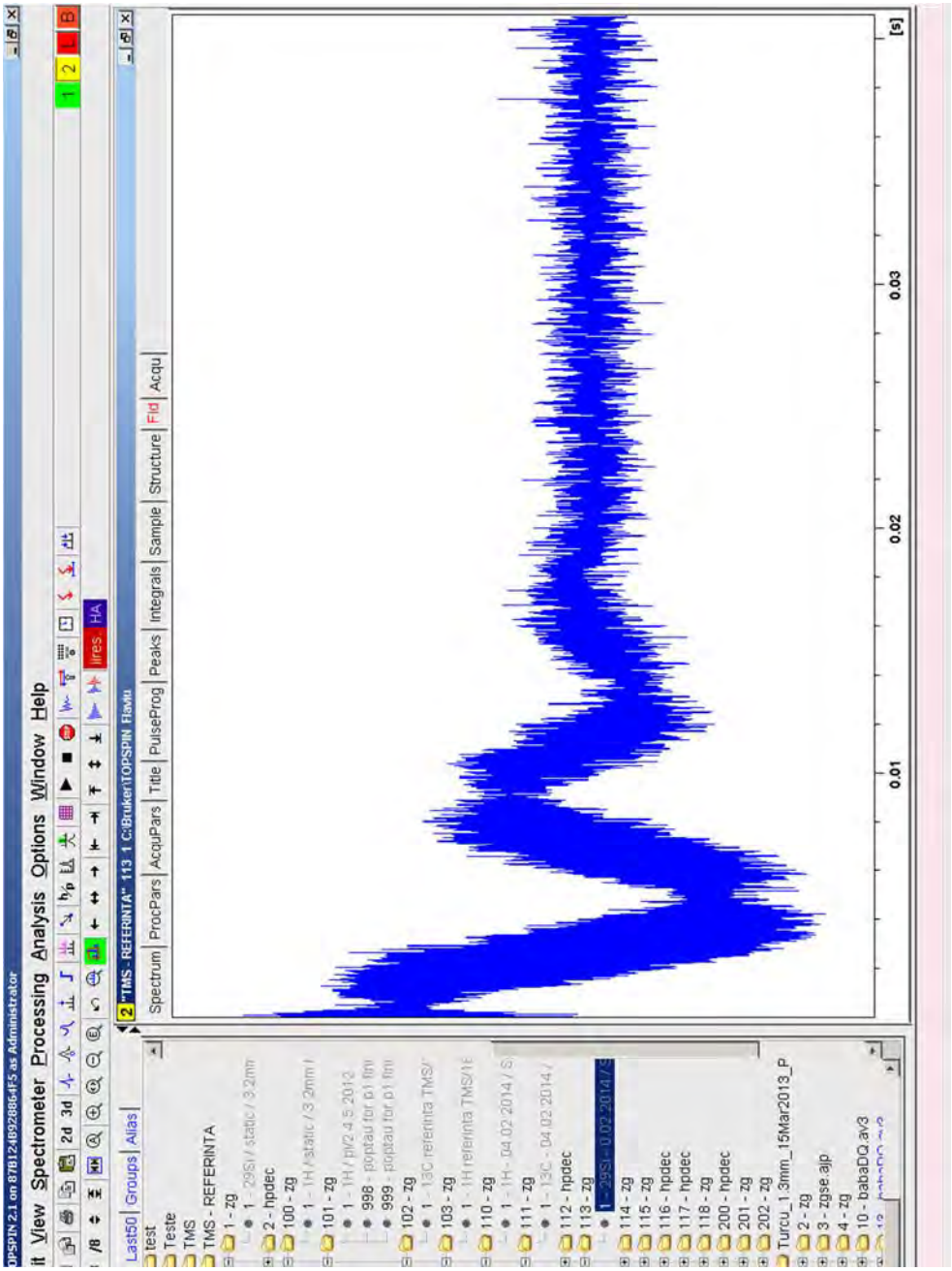
Anexa 4.2. În condiţiile utilizării unui TD insuficient de lung, semnalul achiziţionat este trunchiat ducând la fazare incorectă sau imposibilitatea fazării spectrului obţinut după aplicarea transformatei Fourier.



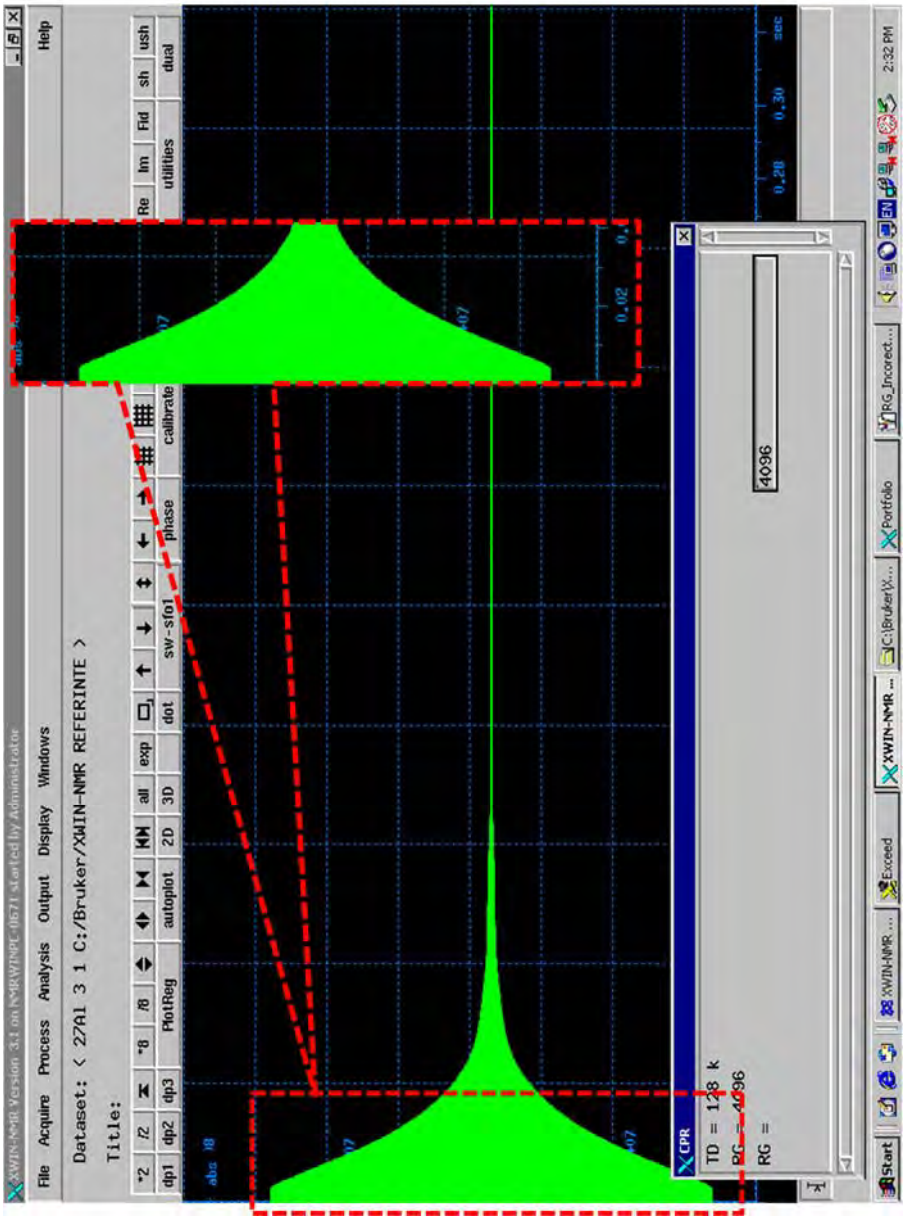
Aparent, semnalul achiziţionat pe o perioadă de 80 de milisecunde este sufficient de lung, însă la o amplificare vizuală a ferestrei de achiziţie se observa ca semnalul achiziţionat nu a decăzut complet.



Ca regulă de bază, semnalul achiziționat trebuie să descrească complet până la jumătatea perioadei de timp de achiziție. În imaginea următoare este prezentat semnalul ^{29}Si RUM RMN al compusului tetrametilsilan (TMS)


View Spectrometer Processing Analysis Options Window Help
Last50 Groups Alias
test
Teste
TMS
TMS - REFERINTA
1 - zg
2 - hpdec
100 - zg
101 - zg
102 - zg
103 - zg
110 - zg
111 - zg
112 - hpdec
113 - zg
114 - zg
115 - zg
116 - hpdec
117 - hpdec
118 - zg
200 - hpdec
201 - zg
202 - zg
Turcu_1.3mm_15Mar2013_P
2 - zg
3 - zgse.ajp
4 - zg
10 - babaDQ.av3
Spectrum ProcPars AcquPars Title PulseProg Peaks Integrals Sample Structure Fid Acqu
0.01
0.02
0.03
[s]

Anexa 4.3. Factorul de amplificare al receptorului (**RG**) se determină pornind de la o valoare ridicată şi se micşorează până la o valoare care să permită înregistrarea întregului semnal. În imaginea următoare este prezentat un semnal care a fost achiziţionat cu o valoare a **RG** de 4096 şi astfel semnalul a fost trunchiat.



ISBN: 978-606-37-0122-1
ISBN: 978-606-37-0123-8